

CCME

Le Conseil canadien
des ministres
de l'environnement

Canadian Council
of Ministers
of the Environment

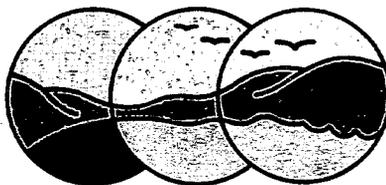
16.07-87

**Guide pour l'échantillonnage, l'analyse
des échantillons et la gestion des
données des lieux contaminés**

Volume I : Rapport principal

Rapport CCME EPC-NCS62F
Décembre 1993

Programme national
d'assainissement
des lieux contaminés



**Guide pour l'échantillonnage, l'analyse
des échantillons et la gestion des
données des lieux contaminés**

Volume I : Rapport principal

Rapport CCME EPC-NCS62F
Winnipeg (Manitoba)
Décembre 1993

Le Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME) est, au Canada, la principale tribune intergouvernementale qui fait des études et entreprend des mesures conjointes sur tout sujet d'intérêt environnemental qui préoccupe la planète ou qui est d'ordre national ou international. Les représentants des 13 gouvernements travaillent dans un partenariat voué à l'élaboration nationale de normes, de méthodes et de lois sur l'environnement qui sont compatibles partout au pays.

Tout commentaire sur ce document doit être adressé à la Division des lieux contaminés, Direction de la gestion des déchets dangereux, Environnement Canada, Ottawa (Ontario) K1A 0H3. Pour obtenir d'autres exemplaires de ce rapport, il faut contacter:

Secrétariat du CCME
326 Broadway, Bureau 400
Winnipeg (Manitoba)
R3C 0S5

Téléphone : (204) 948-2090
Télécopieur : (204) 948-2125



Imprimé sur du papier contenant des rebuts récupérés

Publié avec l'autorisation
du ministre de l'Environnement

CCME-EPC-NCS 62F

ISBN 0-919074-23-5

Table des matières

	Page
RÉSUMÉ	vii
ABSTRACT	viii
REMERCIEMENTS	ix
1. INTRODUCTION	1
Contexte et objectifs	1
Objectifs de qualité des données	3
Importance de l'assurance de la qualité et du contrôle de la qualité	4
Relation entre l'échantillonnage, l'analyse en laboratoire et la gestion des données	7
Voies de migration des polluants	7
Importance des données de laboratoire	7
Importance de présenter une information intégrée relative au projet	8
2. ÉCHANTILLONNAGE DES LIEUX CONTAMINÉS	10
Définition des objectifs	10
Obtention d'échantillons représentatifs	10
Méthodes d'échantillonnage	10
Pour décider du nombre d'échantillons à prélever	11
Pour décider si un échantillonnage exploratoire ou supplémentaire est nécessaire	13
Sélection du lieu témoin	13
Considérations relatives à la taille des échantillons	14
Pour décider du type et du nombre d'échantillons de contrôle de la qualité à prélever	14
Échantillons ponctuels ou composites	15
Évaluation des exigences relatives à la sécurité	16
Documentation des protocoles d'échantillonnage	16
Échantillonnage des sols contaminés	19
Problèmes spécifiques de l'échantillonnage des sols	19
Examen de l'information existante au sujet du lieu	20
Reconnaissance du terrain	20
Échantillonnage représentatif du sol	22
Sélection des points de prélèvement	22
Sélection de l'équipement de prélèvement	22
Conservation et entreposage des échantillons	25
Échantillonnage des sédiments contaminés	25
Problèmes particuliers liés à l'échantillonnage des sédiments	25
Examen de l'information relative au lieu	25
Reconnaissance du lieu	26
Méthodes pour obtenir un échantillonnage représentatif	27
Sélection des points de prélèvement	28
Sélection de l'équipement d'échantillonnage	29
Échantillonnage des sédiments du fond	30
Échantillonnage des sédiments en suspension	31
Conservation et entreposage des échantillons	32
Échantillonnage de l'eau	32

Contents (cont.)

	Page
Problèmes particuliers dans l'échantillonnage de l'eau	32
Examen de l'information relative au lieu et visite de reconnaissance	33
Méthodes d'échantillonnage représentatif	33
Prélèvement d'échantillons d'eau représentatifs dans les cours d'eau	34
Méthodes d'échantillonnage à partir d'un pont, d'un mur, d'un bateau ou d'un avion	34
Méthodes d'échantillonnage à partir du littoral, des berges et des quais	34
Prélèvement d'échantillons de glace représentatifs	35
Prélèvement d'échantillons d'eaux souterraines représentatifs	35
Sélection des points de prélèvement	37
Cours d'eau	37
Eaux souterraines	38
Lacs	38
Sélection de l'équipement d'échantillonnage	39
Caractéristiques de divers types d'échantillons d'eau	39
Équipement courant de l'échantillonnage	40
Échantillonneurs à intégration en fonction de la profondeur	40
Fer d'échantillonnage	40
Échantillonneurs discontinus	41
Échantillonneurs à prélèvement multiple	41
Recommandations pour la conservation et l'entreposage des échantillons	41
Prélèvement, conservation et entreposage des échantillons d'après la méthode	43
3. ANALYSE EN LABORATOIRE	57
Importance des protocoles de AQ et CQ	57
Définitions de AQ et CQ	57
Sélection d'une méthode d'analyse	57
Sélection d'un laboratoire d'analyse	59
Importance de la communication entre le laboratoire et le personnel sur le terrain	60
4. SOMMAIRES DES MÉTHODES D'ANALYSE	61
Méthodes d'analyse recommandées	61
Critères généraux	61
Méthodes des composés organiques	61
Méthodes applicables aux métaux	61
Principaux groupes de substances recherchées	61
Variables générales	63
Variables inorganiques	63
Hydrocarbures aromatiques monocycliques	63
Composés phénoliques	64
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	65
Hydrocarbures chlorés	65
Pesticides	66
Autres paramètres organiques	66
Sommaire	66

Contents (cont.)

	Page
5. GESTION DES DONNÉES	68
Pratiques d'assurance de la qualité	68
Enregistrement des données et documentation	68
Garde et transfert des données	69
Validation des données	70
Contrôles de validation	70
Identification des données	70
Événements inhabituels	70
Erreurs de transmission	70
Continuité temporelle	70
Données marquées ou rejetées	70
Vérification des données dans le traitement automatique des données	71
Graphiques de contrôle	71
Vérification de la cohérence des échantillons	71
Équilibre ionique	71
Intégralité et représentativité	71
Comparabilité et compatibilité des données	71
Examen et évaluation des données	71
Vérification des données	71
Manutention des données	72
Transmission des données	73
Évaluation des données en vue de l'interprétation	74
Présentation des données par les laboratoires	74
Définitions proposées	75
Niveau de détection de la méthode (NDM)	76
Niveau de détection fiable (NDF)	76
Niveau de quantification fiable (NQF)	76
Présentation des données	76
RÉFÉRENCES	78
GLOSSAIRE	80

Tableaux

	Page
1. Analytes visés par le projet national d'assainissement des lieux contaminés	2
2. Étapes du processus d'élaboration des objectifs de qualité des données .	3
3. Liste de vérification du plan d'échantillonnage	5
4. Exigences minimales relatives à la documentation de l'échantillonnage environnemental	6
5. Documentation minimale exigée pour les travaux effectués au laboratoire	6
6. Processus de traitement et de gestion des données	6
7. Exemples de facteurs non mesurables	6
8. Méthodes d'échantillonnage de base	11
9. Liste de vérification des protocoles	17
10. Équipement d'échantillonnage du sol	24
11. Contaminants pouvant provenir des dispositifs d'échantillonnage et des parois des puits	37
12. Prélèvement, conservation et entreposage des échantillons de composés organiques	44
13. Prélèvement, conservation et entreposage des échantillons de composés inorganiques	51
14. Temps de rétention pour la méthode 6010, volumes de digestion requis et volumes recommandés pour le prélèvement dans le dosage des métaux	56
15. Substances du programme national d'assainissement des lieux contaminés	62
16. Recommandations pour la présentation des données par les laboratoires	77

Résumé

Le présent document fait partie d'une série de guides techniques préparés dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés du Conseil canadien des ministres de l'environnement. Cet ouvrage permettra d'harmoniser à l'échelle nationale l'échantillonnage, l'analyse des échantillons et la gestion des données. Ses deux principaux objectifs sont les suivants :

- constituer un guide pour l'échantillonnage et l'analyse de matrices environnementales complexes de manière à ce que les données obtenues soient représentatives et de qualité reconnue;
- choisir les meilleures méthodes parmi celles qui existent de manière à ce que les données analytiques fournies par les laboratoires participants soient plus cohérentes et comparables.

Dans tout le document, on insiste sur l'importance de l'assurance de la qualité (AQ) et du contrôle de la qualité (CQ). Par ailleurs, on insiste sur l'interdépendance des objectifs de l'échantillonnage, de l'analyse des échantillons et de la gestion des données en ce qui a trait à la planification et à l'exécution des tâches dans chacun de ces trois domaines. Le document porte particulièrement sur les substances mentionnées dans les Critères provisoires canadiens de qualité environnementale pour les lieux contaminés qui ont été publiés en septembre 1991.

Dans le Volume I, Rapport principal, le Chapitre 1 présente le sujet de manière générale. Le Chapitre 2 est consacré aux principes et aux problèmes relatifs au prélèvement d'échantillons représentatifs à partir de quatre matrices, en l'occurrence des sols, des sédiments, des eaux superficielles et des eaux souterraines. Les thèmes traités sont entre autres les

suivants : problèmes particuliers liés à chaque matrice, considérations relatives à l'obtention d'échantillons représentatifs, sélection des points de prélèvement et de l'équipement et conservation des échantillons après le prélèvement.

Le Chapitre 3 expose brièvement les critères qui sont importants dans le choix de méthodes d'analyse appropriées. Dans le Chapitre 4, on décrit les critères de sélection des méthodes d'analyse. Le Chapitre 5 porte sur la gestion des données. On y traite entre autres de la présentation des données et de la documentation, de la garde et du transfert des données, de la validation des données, de l'intégralité des données, de leur compatibilité, de leur révision, de leur vérification, de leur traitement et de leur transmission. Une dernière section porte sur les données fournies par les laboratoires et sur la présentation des données dans les rapports finaux.

Un glossaire des termes scientifiques employés est inclus en annexe à la fin du manuel.

Dans le Volume II, on présente les sommaires des méthodes applicables aux substances spécifiées, de manière à fournir toute l'information nécessaire pour choisir une méthode de préférence à une autre et pour connaître les principaux appareils d'analyse requis. Un sommaire de la méthode comprend la préparation des échantillons, les interférences potentielles, les exigences relatives au contrôle de la qualité, des remarques sur l'utilisation et, le cas échéant, des comparaisons avec d'autres méthodes. On recommande toutefois aux utilisateurs de consulter les références originales pour plus de détails. Une liste des méthodes d'analyse inédites qui sont utilisées par divers laboratoires fédéraux, provinciaux et commerciaux se trouve dans un annexe. Le Volume II existe sous forme imprimée ou sur disquette.

Abstract

This manual is one of a series of technical support documents being prepared under the National Contaminated Sites Remediation Program of the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Use of this manual will provide a consistent approach to sampling, analysis, and data management for contaminated sites on a national basis. The primary objectives of this manual are

- to provide guidance for sampling and analyzing complex environmental matrices, such that the data obtained will be representative and of known quality
- to reduce selection of the many available methods in use to a few of the best so that future analytical data from multiple participating laboratories will be consistent and comparable

The manual stresses the significance of quality assurance (QA)/quality control (QC) and planning, and emphasizes the interdependence of sampling, analysis, and data management objectives in the planning and execution of tasks within each of these three areas. It focuses on the specific analytes identified in the CCME's Interim Environmental Quality Criteria for Contaminated Sites, which was published in September 1991.

In Volume I, Main Report, Chapter 1 introduces the subject matter covered in this manual. Chapter 2 is devoted to the principles and problems involved with obtaining representative samples from the four matrices: soils, sediments, surface waters, and groundwater. Topics include problems unique to each matrix and considerations in obtaining representative

samples, selecting sampling locations and equipment, and preserving samples after they have been collected.

Chapter 3 provides a brief discussion of the criteria that are important in selecting appropriate analytical methods. Chapter 4 describes the criteria for selecting analytical methods. Chapter 5 discusses data management, including such topics as data recording and documentation, data custody and transfer, and data validation, completeness, comparability, compatibility, review, verification, handling, and transmission. A final section addresses data reporting by laboratories and data presentation in final reports.

A glossary of scientific terms used is included at the end.

Volume II, Analytical Method Summaries, provides method summaries for the analytes in a consistent format that identifies all the information needed to decide whether to use that method in preference to another, and if so, what major analytical instrumentation would be required. A method summary includes sample preparation, potential interferences, QC requirements, comments on use, and, where applicable, comparison with other methods. For detailed information, however, users are advised to look up the original references. A list of unpublished analytical methods that are used by various federal, provincial, and commercial laboratories is provided in an appendix. Volume II is available in hard copy format or on a computer diskette.

Remerciements

Ce guide a été préparé sous contrat par Radian Canada Inc. et Lawrence H. Keith a dirigé le groupe de travail. Parmi les collaborateurs qui ont participé à la profonde révision de ce document, tout au long de sa préparation, nous mentionnons les membres du Comité consultatif du CCME sur les lieux contaminés, le personnel scientifique choisi d'Environnement Canada, et un certain nombre de laboratoires du secteur privé. Nous remercions beaucoup toutes les personnes qui ont mis leur expertise au service de ce document, auquel ils ont consacré leur temps précieux pour en réviser les textes. Nous sommes particulièrement reconnaissants à nos deux collaborateurs d'Environnement Canada: notre conseiller scientifique Anar S. Baweja et notre conseiller général T.W. Foote.

Introduction

CONTEXTE ET OBJECTIFS

Le Programme national d'assainissement des lieux contaminés a été créé en octobre 1989 par le Conseil canadien des ministres de l'Environnement pour résoudre le problème des lieux contaminés au Canada. Ce programme vise essentiellement trois objectifs :

- appliquer le principe « pollueur-payeur » au nettoyage des lieux contaminés
- nettoyer les lieux dits « orphelins » à risque élevé, c.-à-d. les lieux pour lesquels on ne peut déterminer qui est responsable de la contamination ou dont les responsables sont incapables de payer le nettoyage
- collaborer avec l'industrie afin de stimuler le développement de nouvelles technologies de nettoyage innovatrices

Ce programme fonctionne grâce à un budget de 250 millions de dollars, à frais partagés, étalé sur cinq ans, auquel participent également le gouvernement fédéral et les gouvernements provinciaux ou territoriaux. De cette somme, 200 millions seront affectés à l'assainissement des lieux orphelins à risque élevé et les autres 50 millions seront consacrés à la mise au point et à la mise à l'essai de nouvelles techniques d'assainissement.

Au cours de la première année du programme, on a entrepris deux activités principales s'inscrivant dans le cadre d'une approche nationale cohérente pour résoudre la question des lieux contaminés : premièrement, on a élaboré un Système national de classification et deuxièmement, on a défini des critères provisoires de qualité environnementale. Ce système et ces critères fournissent de l'information qui a joué un rôle important dans l'organisation du présent document, particulièrement les critères sur lesquels est basé le regroupement analytique des polluants (tableau 1) .

Le Système national de classification du CCME¹ servira à classer les lieux contaminés en trois grandes catégories, selon leur niveau de risque. On désigne un site comme présentant un risque élevé lorsque la contamination est telle qu'elle menace de manière imminente la santé des humains ou de l'environnement. Dans ce cas, il faudra prendre immédiatement des mesures pour réduire cette menace. Les deux autres catégories auront des priorités de nettoyage plus faibles.

Les Critères provisoires canadiens de qualité environnementale² établissent des limites numériques en ce qui concerne l'évaluation et l'assainissement du sol et de l'eau pour que les terrains récupérés puissent être utilisés sans danger à des fins agricoles, résidentielles (ou comme parcs) et à des fins commerciales ou industrielles. Ces critères sont basés sur des critères existants utilisés par les juridictions provinciales ou territoriales canadiennes. Ces critères prennent également en compte les Recommandations pour la qualité des eaux au Canada (CCMRE, 1987) ainsi que les Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada (Santé et Bien-être social Canada, 1989) qui portent sur des utilisations spécifiques de l'eau risquant de susciter des inquiétudes dans le cas des lieux contaminés.

Les conseils fournis au sujet de l'échantillonnage, de l'analyse et de la gestion des données dans le présent manuel font partie intégrante du processus d'élaboration d'une approche nationale cohérente pour résoudre le problème des lieux contaminés au Canada. Les deux principaux objectifs du présent ouvrage sont les suivants :

- constituer un guide pour l'échantillonnage et l'analyse de matrices environnementales complexes de manière à ce que les données obtenues soient représentatives et de qualité reconnue
- choisir les meilleures méthodes parmi celles qui existent de manière à ce que les données analytiques fournies par les laboratoires participants soient plus cohérentes et comparables.

Tableau 1. Produits visés par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Paramètres généraux	vanadium zinc	indéno(1,2,3-c,d)pyrène naphtalène phénanthrène pyrène
pH		
conductivité	Hydrocarbures aromatiques monocycliques	Hydrocarbures chlorés
rapport d'adsorption du calcium		
Paramètres inorganiques	benzène chlorobenzène éthylbenzène 1,2-dichlorobenzène 1,3-dichlorobenzène 1,4-dichlorobenzène styrène toluène xylène	aliphatiques chlorés ³ (individuels) chlorobenzènes ⁴ (individuels) hexachlorobenzène hexachlorocyclohexane BPC ⁵ PCDD et PCDF ⁶
antimoine		
arsenic		
baryum		
béryllium		
bore (soluble dans l'eau chaude)		
cadmium		
chrome (+6)		Pesticides
chrome (total)		aldrine et dieldrine chlordane DDT endrine heptachlore(+métabolites) lindane méthoxychlore carbaryle carbofurane 2,4-D diazinon parathion diquat paraquat
cobalt	Composés phénoliques	
cuivre	non chlorés ¹ (chacun) chlorophénols ² (chacun)	
cyanure (libre)		
cyanure (total)		
fluorure (total)		
plomb	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	
mercure		
molybdène		
nickel	benzo(a)anthracène benzo(a)pyrène benzo(b)fluoranthène benzo(k)fluoranthène dibenz(a,h)anthracène	
sélénium		
argent		
soufre (élémentaire)		
thallium		
étain		

¹ Parmi les composés phénoliques non chlorés, on compte les suivants : 2,4-diméthylphénol, 2,4-dinitrophénol, 2-méthyl-4,6-dinitrophénol, nitrophénol (2-, 4-), phénol, crésol.

² Parmi les chlorophénols, on compte les suivants : les isomères (ortho, méta, para) du chlorophénol, les dichlorophénols (2,6- 2,5- 2,4- 3,5- 2,3- 3,4-), les trichlorophénols (2,4,6- 2,3,6- 2,4,5- 2,3,5- 2,3,4- 3,4,5-), les tétrachlorophénols (2,3,5,6- 2,3,4,5- 2,3,4,6-), le pentachlorophénol.

³ Parmi les hydrocarbures aliphatiques chlorés, on compte les suivants : chloroforme, dichloroéthane (1,1- 1,2-); dichloroéthène (1,1- 1,2-); dichlorométhane; 1,2-dichloropropane, 1,2-dichloropropène (cis et trans); 1,1,2,2-tétrachloroéthane, tétrachloroéthène; tétrachlorure de carbone; trichloroéthane (1,1,1- 1,1,2-), trichloroéthène.

⁴ Parmi les chlorobenzènes, on compte les produits suivants : tous les isomères du trichlorobenzène; tous les isomères du tétrachlorobenzène; le pentachlorobenzène.

⁵ Les BPC comprennent les mélanges 1242, 1248, 1254 et 1260.

⁶ PCDD et PCDF :

2,3,7,8-T₄CDD
1,2,3,7,8-P₅CDD
1,2,3,4,7,8-H₆CDD
1,2,3,7,8,9-H₆CDD
1,2,3,6,7,8-H₆CDD
1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD
O₈CDD

2,3,7,8-T₄CDF
2,3,4,7,8-P₅CDF
1,2,3,7,8-P₅CDF
1,2,3,4,7,8-H₆CDF
1,2,3,7,8,9-H₆CDF
1,2,3,6,7,8-H₆CDF
2,3,4,6,7,8-H₆CDF
1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF
1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF
O₈CDF

OBJECTIFS DE QUALITÉ DES DONNÉES

Les objectifs de qualité des données (OQD) constituent un aspect important de l'assurance de la qualité (AQ) de l'ensemble du processus, du prélèvement et de l'analyse des échantillons jusqu'au traitement et à la présentation des données. Les OQD sont des énoncés qui donnent des définitions rigoureuses du niveau de confiance nécessaire pour tirer des conclusions à partir de l'ensemble des données recueillies au cours du projet. Ces objectifs détermineront le degré de variabilité totale (incertitude ou erreur) qui est admis pour ce qui est des données. Les limites de variabilité doivent être incorporées dans le plan d'échantillonnage et d'analyse; pour les respecter, on fait appel à des protocoles détaillés d'échantillonnage et d'analyse. Les OQD diffèrent des objectifs de qualité des mesures (comme la précision et l'exactitude) en ce sens qu'il s'agit des limites de l'incertitude globale des résultats, alors que les objectifs de qualité des mesures ne sont que des limites représentant l'incertitude de mesures spécifiques⁴.

Les objectifs de qualité des données peuvent être qualitatifs ou quantitatifs. Les OQD qualitatifs sont des descriptions spécifiques des mesures à prendre si une réponse n'est pas conforme aux résultats souhaités. Ils ne comportent aucun terme quantitatif, mais reflètent des décisions générales qui doivent être prises. Par contre, les OQD contiennent des termes quantitatifs spécifiques, notamment les suivants : écarts-types, écarts-types relatifs, pourcentage de récupération, différence relative en pourcentage et concentration⁴. Souvent, les objectifs souhaités de qualité des données sont mis dans la balance avec le coût de l'échantillonnage et de l'analyse et des objectifs plus réalistes doivent être établis conjointement avec les utilisateurs des données. Les trois facteurs qui influent le plus sur le coût de l'échantillonnage sont les suivants : l'emplacement du lieu et l'accessibilité des points de prélèvement; le nombre, le type, la complexité et la taille des échantillons à prélever; et enfin la fréquence de l'échantillonnage. La mesure dans laquelle ces facteurs influenceront sur le coût dépendra d'aspects particuliers de chaque projet d'échantillonnage.

Lorsque des données environnementales sont recueillies en vue de la prise de décisions liées à la réglementation concernant des lieux contaminés, les décideurs doivent pouvoir comprendre quel est le degré d'assurance de la qualité de ces données. Pour déterminer le degré d'assurance de la qualité nécessaire pour appuyer une décision, les décideurs et les planificateurs de projets doivent faire appel à un processus itératif.

Les objectifs de qualité des données constituent la série complète des contraintes nécessaires pour

concevoir une étude, spécifiant notamment le degré d'incertitude qu'un utilisateur des données est prêt à accepter pour prendre une décision. Les OQD sont élaborés suivant un processus qui favorise l'examen séquentiel des questions pertinentes. Le tableau 2 représente les principales étapes de l'élaboration des OQD⁵. De chacune des étapes découle un critère important (ou « produit ») qui décrit, pour l'étude,

- le problème à résoudre sur le lieu considéré
- la décision nécessaire pour résoudre le problème
- les facteurs à considérer lors de la prise de décision
- les limites de l'étude
- la règle de décision
- les contraintes relatives au facteur d'incertitude

Tableau 2. Étapes du processus d'élaboration des objectifs de qualité des données

-
- Énoncer le problème à résoudre
 - Déterminer la décision à prendre
 - Déterminer les facteurs à considérer pour la décision
 - Limiter le champ de l'étude
 - Établir une règle de décision
 - Déterminer les contraintes liées à l'incertitude
 - Optimiser la conception pour l'obtention des données
-

Ces contraintes ou produits sont les OQD que l'on utilisera pour concevoir une étude permettant d'obtenir le degré souhaité d'incertitude, de permettre de prendre la décision avec un degré acceptable de confiance⁵. L'établissement d'OQD comporte plusieurs avantages :

- Les données produites sont de qualité connue.
- Les OQD aident les utilisateurs des données à prévoir en prenant en compte un certain degré d'incertitude. En établissant des OQD, les utilisateurs des données évaluent les conséquences de l'incertitude et spécifient les contraintes liées au degré d'incertitude qu'ils sont prêts à admettre dans les résultats de l'étude. La probabilité que la

décision qui sera prise soit erronée est ainsi estimée *a priori*.

- Les OQD permettent d'établir une meilleure communication entre les utilisateurs des données, ceux qui recueillent les données, les gestionnaires et le personnel technique avant que du temps et de l'argent ne soient dépensés pour recueillir des données.
- Les OQD fournissent pour la planification des études une structure logique itérative qui incite les utilisateurs des données à concentrer de nombreux objectifs vagues au plus à quelques questions critiques.
- La structure du processus offre une manière pratique de se documenter en vue d'activités ou de décisions qui pourraient se révéler utiles en cas de litiges ou dans des procédures administratives.
- Le processus établit des critères quantitatifs pour savoir à quel moment on peut interrompre l'échantillonnage.

Dans l'établissement des OQD, il est important de suivre dans l'ordre les différentes étapes parce que le produit d'une étape est souvent utilisé aux étapes suivantes. Toutefois, ce processus doit être considéré comme étant à la fois flexible et itératif; au fur et à mesure que l'équipe chargée de l'étude perçoit les répercussions des différents produits, elle doit revenir en arrière et revoir les produits obtenus aux stades précédents pour intégrer de nouvelles questions.

IMPORTANCE DE L'ASSURANCE DE LA QUALITÉ ET DU CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

Le prélèvement d'échantillons en vue de l'analyse vise à obtenir une petite portion de la population étudiée qui fournisse de l'information. Habituellement, on recherche des échantillons représentatifs, c.-à-d. des échantillons qui devraient refléter adéquatement les propriétés intéressantes de la population échantillonnée. Toutefois, des échantillons ciblés, ou non représentatifs, sont parfois nécessaires. On peut par exemple vouloir échantillonner un point particulier d'un lieu contaminé, qui semble être décoloré. Toutefois, les échantillons prélevés à cet endroit doivent être représentatifs de ce point au moment où les échantillons sont prélevés. Si des échantillons, qu'ils soient individuels ou collectifs, ne peuvent fournir de l'information représentative, il ne vaut sans doute pas la peine de dépenser temps et argent pour l'analyse. La planifi-

cation d'un échantillonnage informatif doit donc faire partie intégrante de toute étude.

À partir du début de l'échantillonnage jusqu'au moment où les données recueillies sont soumises à l'analyse, à l'interprétation et à l'évaluation, il faut disposer de documentation claire et précise sur les lignes directrices et les principes de l'assurance de la qualité (AQ) couvrant tous les aspects de l'obtention des données³. Le tableau 3 constitue une liste de vérification pratique des sujets qui devront être pris en considération dans la planification de l'échantillonnage des lieux contaminés⁴. Le tableau 4 donne la liste de la documentation minimale nécessaire à l'échantillonnage⁴.

Lorsqu'on prévoit échantillonner et analyser des lieux contaminés, il est aussi important de prendre en considération le type et le nombre d'échantillons de contrôle de la qualité (CQ) à prélever. Il existe de nombreux types d'échantillons de CQ différents qui ont chacun des fonctions spécifiques. Certains sont utilisés pour estimer le biais et d'autres, pour estimer la précision. Certains sont utiles pour déterminer les différentes sources d'erreurs d'échantillonnage et d'autres permettent de dépister diverses sources d'erreurs commises dans un laboratoire ou au cours de l'analyse. Il est essentiel de bien choisir les échantillons de CQ pour atteindre les OQD, sinon le temps et l'argent dépensés à recueillir des données seront gaspillés parce que l'on aura obtenu des données de qualité non reconnue (ces données peuvent être bonnes, mauvaises ou médiocres mais personne n'en connaîtra la qualité réelle). Au début de chaque projet, il faut consulter des spécialistes des stratégies de CQ pour l'échantillonnage et l'analyse environnementale. De plus, on dispose aussi maintenant de logiciels pour aider à choisir les types appropriés d'échantillons de CQ nécessaires et fournir des conseils sur l'utilisation des échantillons de CQ afin de compléter l'échantillonnage et l'analyse en vue de la production de données de qualité reconnue⁷.

En ce qui concerne l'assurance de la qualité (AQ) et le contrôle de la qualité (CQ) de l'échantillonnage, ce qui est important c'est que si des échantillons ne sont pas représentatifs d'un lieu contaminé donné, l'information sera en grande partie inutile, même si l'élément AQ/CQ de l'analyse ou de la gestion des données est excellent.

Lorsque des échantillons arrivent au laboratoire, une autre série de mesures de CQ doivent être appliquées dans le cadre du protocole d'AQ du laboratoire. Chaque méthode peut comporter certaines exigences spécifiques relatives au CQ. Toutefois, la documentation complète relative aux analyses de laboratoire constitue aussi une partie importante des mesures de CQ de laboratoire. Les renseignements indiqués dans le tableau 5 sont les exigences minimales relatives aux travaux de laboratoire⁶.

Tableau 3. Liste de vérification du plan d'échantillonnage

Quels sont vos objectifs de qualité des données (OQD)?

- Que ferez-vous si vos OQD ne sont pas respectés (échantillonner de nouveau ou réviser les OQD?)

Selon les objectifs du programme, faut-il un échantillonnage de type exploratoire ou de type surveillance, ou les deux?

A-t-on organisé l'échantillonnage des lieux?

- Des plans de remplacement ont-ils été prévus au cas où tous les lieux ne pourraient être échantillonnés?

A-t-on besoin ou dispose-t-on d'équipement d'échantillonnage spécialisé?

Les personnes chargées de l'échantillonnage ont-elles de l'expérience dans le type d'échantillonnage requis?

Dispose-t-on d'une liste de toutes les substances recherchées?

- Le seuil de détection (SDD) a-t-il été fixé pour chacun?
- Des méthodes ont-elles été spécifiées pour chaque substance recherchée?
- De quelle grosseur d'échantillon a-t-on besoin compte tenu de la méthode et du SDD souhaité?

Donner la liste des protocoles spécifiques d'AQ/CQ (bonnes pratiques de laboratoire, fédéral, provinciaux ou spécifiques de la méthode) requis.

- Comportent-ils des pourcentages ou des nombres et types requis d'échantillons de CQ?
- Faut-il un ajustement spécial de l'équipement ou y-a-t-il d'autres exigences spéciales?

Quelle approche utilisera-t-on pour l'échantillonnage?

- Aléatoire, systématique, au jugé ou une combinaison des trois?
- L'échantillonnage permettra-t-il de répondre aux OQD?

Quelles méthodes d'analyse des données seront utilisées?

- Géostatistique, graphiques de contrôle, vérification des hypothèses, etc.
- Les méthodes d'analyse des données satisfont-elles aux OQD?
- L'approche utilisée pour l'échantillonnage est-elle compatible avec les méthodes d'analyse des données?

Combien d'échantillons sont nécessaires?

- Combien y-a-t-il de lieux à échantillonner?
- Combien de méthodes ont été spécifiées?
- Combien d'échantillons sont nécessaires pour chaque méthode?
- Combien d'échantillons du lieu témoin sont nécessaires?
- Quels types d'échantillons de CQ sont nécessaires?
- Les échantillons de CQ satisferont-ils à vos OQD?
- Combien de chaque type d'échantillons de CQ sont nécessaires?
- Ces échantillons de CQ satisfont-ils aux OQD?
- Combien d'échantillons exploratoires sont nécessaires?
- Combien d'échantillons supplémentaires seront prélevés?

Nombre d'échantillons = Essai + Témoin + CQ + Exploratoire + Supplémentaire

- Échantillons d'essai = Méthodes x Lieux à échantillonner x Échantillons par lieu
 - Échantillons témoins = Méthodes x Lieux à échantillonner x Échantillons par lieu
 - Échantillons CQ = Méthodes x Type d'échantillon de CQ x % nécessaire pour satisfaire aux OQD
 - Échantillons exploratoires = (échantillons d'essai + échantillons témoins) x 5 à 15 %
 - Échantillons supplémentaires = (échantillons d'essai + échantillons témoins) x 5 à 15 %
-

Tableau 4. Exigences minimales relatives à la documentation de l'échantillonnage environnemental

-
- Date de l'échantillonnage
 - Heure de l'échantillonnage
 - Numéro d'identification de l'échantillon
 - Nom de l'échantillonneur
 - Lieu d'échantillonnage
 - Condition de l'échantillonnage ou type d'échantillon
 - Équipement d'échantillonnage
 - Méthode de conservation utilisée
 - Durée de conservation
 - Observations pertinentes relatives au lieu d'échantillonnage (données auxiliaires)
-

Tableau 5. Documentation minimale exigée pour les travaux effectués en laboratoire

-
- Méthode d'analyse
 - Date de l'analyse
 - Nom de la personne et du laboratoire chargés de l'analyse
 - Graphiques d'étalonnage et autres graphiques de mesure (p. ex., spectres)
 - Seuils (ou limites) de détection de la méthode
 - Limites de confiance
 - Calculs
 - Résultats de l'analyse
-

Une fois les analyses complétées, on entreprend la troisième phase qui consiste à traiter les données et à les présenter. Les programmes d'assurance de la qualité en ce qui concerne le traitement des données et la gestion des données visent à produire des données exactes, précises, complètes et représentatives³. Les méthodes en question sont résumées dans le tableau 6 et traitées en détail dans le chapitre 4.

Les résultats des mesures doivent être exprimés avec des unités de mesures claires comme les µg/L (pour l'eau et les liquides) ou les µg/kg (pour les sols, les sédiments et les autres solides) plutôt qu'avec des

parties par million, des parties par milliard, etc. Ces dernières unités sont en effet moins bien définies que les unités spécifiques données dans les exemples ci-haut et il est préférable de ne pas s'en servir.

Tableau 6. Processus de traitement et de gestion des données

-
- Consignation et documentation des données
 - Transmission, garde et transfert des données
 - Validation des données
 - Vérification des données
 - Analyse des données
 - Traitement des données
 - Présentation des données
-

Les facteurs qui influent sur la fiabilité et la représentativité des données ne sont pas tous mesurables. Les facteurs mesurables seront normalement décelés si les étapes du traitement des données indiquées dans le tableau 6 sont suivies. Toutefois, il existe aussi de nombreux facteurs non mesurables (tableau 7) qui peuvent sérieusement biaiser les données et qui ne sont pas nécessairement faciles à déceler, même si le traitement et la gestion des données sont adéquats⁸.

Tableau 7. Exemples de facteurs non mesurables

-
- Échantillonnage biaisé
 - Erreur sur le lieu à échantillonner
 - Erreur sur la matrice à échantillonner
 - Interspersion des échantillons avant l'étiquetage
 - Erreur d'étiquetage des contenants à échantillons
 - Conservation inadéquate de l'échantillon
 - Erreur au moment de la division ou de la pesée des échantillons
 - Erreur au moment de la dilution ou de la concentration des échantillons
 - Erreur dans la documentation d'une étape quelconque du processus
 - Perturbations spécifiques de la matrice qui passent inaperçues
 - Mauvais choix de la méthode d'analyse
-

Si de bonnes méthodes d'assurance et de contrôle de la qualité ont été appliquées tout au long du processus de surveillance, alors l'information recueillie au cours de l'examen d'un lieu contaminé sera à la fois fiable et de qualité reconnue. Tout manquement à l'application de bonnes méthodes d'assurance et de contrôle de la qualité au cours des activités susmentionnées peut sérieusement mettre en jeu la qualité ou la fiabilité des données essentielles à la prise de décisions critiques et risquent de faire augmenter le coût de l'assainissement d'un lieu contaminé.

RELATION ENTRE L'ÉCHANTILLONNAGE, L'ANALYSE EN LABORATOIRE ET LA GESTION DES DONNÉES

En plus d'appliquer de bonnes méthodes d'assurance et de contrôle de la qualité à l'échantillonnage, à l'analyse des échantillons et à la gestion des données, il faut planifier et effectuer soigneusement chaque tâche. Même si l'échantillonnage, l'analyse des échantillons et la gestion des données sont souvent planifiés plus ou moins indépendamment les uns des autres, ces activités sont interreliées et leurs objectifs doivent être connus de tous ceux qui participent à la surveillance d'un lieu contaminé. Des protocoles écrits pour l'échantillonnage, l'analyse des échantillons et le traitement des données doivent expliquer de quelle façon chacune des nombreuses tâches sera effectuée; ces protocoles serviront également de source d'information à tous ceux qui participent à ces efforts conjoints.

VOIES DE MIGRATION DES POLLUANTS

La plupart des polluants environnementaux présents dans un lieu contaminé ne restent pas stationnaires. Il est presque certain que les polluants qui se trouvent dans l'eau, dans l'air, dans le sol, dans une matrice solide ou liquide, vont migrer. Les caractéristiques physiques de chaque matrice, les conditions météorologiques, la quantité de polluants présents, le taux de rejet dans l'environnement, la source du rejet et l'intervention humaine sont tous des facteurs qui influent sur la voie et la vitesse de migration.

Les mécanismes de transport les plus courants pour les polluants environnementaux sont le vent, la pluie, l'eau superficielle, l'eau souterraine et l'intervention humaine (tuyaux pour eaux usées, fossé de drainage, routes, etc.). Mis à part les mécanismes de transport, des facteurs physiques et biologiques peuvent aussi influencer la migration des polluants. Parmi les facteurs physiques, on compte la topographie (vallée, montagnes, pentes, lacs, rivières, etc.) et la géologie (nappes aquifères, composition du sol,

composition minérale, etc.). Ces facteurs physiques peuvent ou bien favoriser ou bien empêcher la migration chimique. Les facteurs biologiques sont habituellement représentés par les voies alimentaires. La bioaccumulation des polluants environnementaux à partir des faibles concentrations présentes dans l'eau, dans l'air et dans le sol, jusqu'à des concentrations plus élevées le long des chaînes alimentaires des plantes et des animaux est bien documentée et doit être étudiée attentivement avant l'échantillonnage du biote des lieux contaminés⁴.

L'étude d'un lieu contaminé aura souvent pour objectif majeur de déterminer à quelle distance des polluants ont migré à partir de leur source et de mesurer la concentration de ces polluants à diverses distances de leur source. Quel que soit l'objectif de l'étude, il faut toujours tenir compte de la migration lorsqu'on cherche à obtenir des blancs à partir de lieux témoins voisins. En effet, la migration des substances recherchées vers les lieux témoins où sont prélevés les blancs entraînera l'ajout de valeurs peu élevées aux résultats des essais et des concentrations de fond élevées seront déduites des concentrations des échantillons testés, alors que les blancs ne doivent normalement contenir que de faibles quantités de ces substances.

IMPORTANCE DES DONNÉES DE LABORATOIRE

La manière dont sont présentés les résultats est l'un des aspects les plus controversés de la chimie analytique environnementale car elle influe sur la façon dont les données sont reçues et, ce qui est peut-être tout aussi important, sur la manière dont ces données sont perçues et utilisées par le public. Les chimistes doivent toujours insister sur l'importance primordiale parmi les caractéristiques des résultats, en chimie analytique, de l'intervalle d'incertitude⁹. La question délicate du degré d'omission ou d'inclusion des données dans les rapports d'analyse est tout aussi importante. Dans le Chapitre 5, on expose comment décider des limites à utiliser pour donner une mesure et comment les analystes et les utilisateurs doivent traiter les données ainsi obtenues.

Les décisions portant sur la présence ou l'absence de polluants sont très importantes lorsque les concentrations sont à peu près égales aux seuils de détection de la méthode (SDM). La première question est de savoir si la substance recherchée est présente ou non dans l'échantillon. Il faut comprendre que le SDM est une concentration calculée qui est sélectionnée indirectement. La concentration correspondant à un SDM est calculée en fonction du risque d'obtenir des faux positifs. Le niveau de risque approprié est déterminé par l'analyste ou par l'utilisateur des données. Malheureusement, les critères appliqués pour cette

sélection des risques ne sont pas toujours compris. De plus, la valeur sélectionnée pour déterminer si un produit est présent peut être différente de la valeur choisie pour déterminer si un produit n'est pas présent^{10,11}.

Il faut souligner que le SDM et les autres calculs apparentés ne sont pas des contraintes intrinsèques de la méthode d'analyse, mais qu'ils dépendent de la précision pouvant être obtenue dans un laboratoire donné appliquant cette méthode à une matrice donnée¹². Les SDM peuvent donc être très variées. Malheureusement, cet aspect n'est généralement pas pris en compte lors de l'évaluation des données analytiques relatives à l'environnement. Les valeurs des SDM publiées dans le Volume II doivent être considérées comme étant seulement typiques. Chaque laboratoire qui fournit des données devrait évaluer sa propre précision et estimer ses propres valeurs du SDM pour les substances recherchées dans chaque type de matrice qu'il analyse. Il arrive fréquemment, et cela est acceptable lorsqu'il existe pour la méthode des limites spécifiques (comme par exemple dans le cas de nombreuses méthodes résumées dans le Volume II), que l'on vérifie plutôt si chaque appareil peut respecter ou dépasser les limites publiées. Si l'on soupçonne l'existence d'un lien entre la sensibilité d'une méthode et la performance ou l'efficacité de l'opérateur, alors la vérification de l'appareil et la vérification de la méthode doivent être effectuées par chacune des personnes qui l'utiliseront.

Les rapports de laboratoire doivent contenir suffisamment de données et d'information pour que les utilisateurs des conclusions puissent (même après plusieurs années) comprendre les interprétations sans avoir à formuler leurs propres recommandations à partir des données brutes. Si cet objectif n'est pas atteint, alors les échantillonneurs et les analystes n'ont pas fait leur travail correctement. Les rapports de laboratoire doivent aussi indiquer clairement, le cas échéant, quels sont les résultats qui ont été corrigés en fonction des mesures des blancs et de la quantité récupérée. Si l'on choisit d'utiliser une des méthodes publiées (comme celles du Volume II), on doit alors la citer et expliquer par écrit toutes les modifications qui y ont été apportées.

IMPORTANCE DE PRÉSENTER UNE INFORMATION INTÉGRÉE RELATIVE AU PROJET

Il incombe au personnel chargé de l'échantillonnage de décrire avec précision les conditions dans lesquelles les échantillons ont été prélevés. Ces personnes doivent entre autres noter tous les écarts, quelle que soit leur raison, par rapport aux protocoles d'échantillonnage.

Il incombe aux chimistes de décrire et de présenter de manière complète et appropriée les données fournies par l'analyse. Il peut se révéler nécessaire de faire appel à un statisticien pour l'évaluation et l'interprétation des données. Les résultats des mesures devraient être présentés de manière à ce que leur signification ne soit pas déformée par la manière dont elles sont présentées.

Il incombe à ceux qui traitent et gèrent les données de les vérifier, de les valider et de produire des évaluations de leur cohérence, de leur intégrité et de leur fiabilité. Pour effectuer de telles évaluations, ces personnes se fient à l'information recueillie auprès du personnel chargé de l'échantillonnage et de l'analyse en laboratoire. Il n'est possible de comprendre de manière globale les problèmes que pose un lieu contaminé qu'après que les données ont été évaluées et présentées dans le contexte d'un rapport signalant les difficultés rencontrées au cours de l'échantillonnage, estimées pendant l'analyse et mises en perspective grâce à la gestion et à la révision des données.

Les rapports pourront être présentés de manières différentes, mais ils devraient chacun comporter les éléments suivants :

- un aperçu du problème étudié
- un résumé des objectifs de qualité des données indiquant s'ils ont été atteints ou modifiés
- une description complète de l'échantillonnage avec cartes du lieu contaminé indiquant les points de prélèvement
- une description des méthodes d'analyse avec les références et un sommaire des problèmes d'analyse
- un sommaire de l'intégralité et de la représentativité des données
- les interprétations et les conclusions tirées à partir de l'information intégrée fournie dans le rapport

Dans les chapitres suivants, chacun de ces sujets est examiné de façon plus détaillée. Le Chapitre 2 porte sur l'échantillonnage des lieux contaminés et fournit des conseils précis relatifs à l'échantillonnage des sols, des sédiments et des eaux superficielles (rivières, cours d'eau et lacs) ou souterraines contaminés. Des considérations particulières relatives à l'échantillonnage de la glace ou des eaux superficielles en hiver sont aussi incluses.

Le Chapitre 3 porte sur les conditions générales de l'analyse des échantillons environnementaux et plus particulièrement sur les aspects liés à l'assurance et au contrôle de la qualité.

Le Chapitre 4 fournit un synopsis des méthodes recommandées et expose brièvement les méthodes applicables à la liste des produits cibles indiqués dans le tableau 1. Ces méthodes sont décrites dans les huit principaux groupes présentés dans les Critères provisoires canadiens de qualité environnementale pour les lieux contaminés².

Le Chapitre 5 décrit en détail ce qu'il faut prendre en considération pour ce qui est de la gestion des données. On y trouvera des conseils sur la notation, la documentation, la vérification et la validation, le traitement et la transmission. Des sections clés portent sur

la manière de consigner les données correspondant à de faibles concentrations de polluants et de présenter les données dans les rapports finaux.

Le document se termine par une liste des références bibliographiques et un glossaire des termes courants employés dans le document.

Un résumé de chacune des méthodes recommandées est fourni dans le Volume II. Chaque résumé fournit de l'information critique qui peut servir à choisir une méthode ou une autre et à déterminer les échantillons, l'équipement et le contrôle de la qualité qui seront nécessaires. Dans ce document, on trouve aussi des méthodes d'analyse non publiées qui sont utilisées au Canada par des laboratoires fédéraux, provinciaux et commerciaux.

Échantillonnage des lieux contaminés

DÉFINITION DES OBJECTIFS

Avant d'entreprendre l'échantillonnage d'un lieu contaminé, il faut définir les objectifs de cet échantillonnage. L'échantillonnage environnemental vise essentiellement deux objectifs : il peut être exploratoire (observation) ou s'inscrire dans le cadre d'une surveillance (évaluation)⁴. L'échantillonnage exploratoire est conçu pour fournir de l'information préliminaire sur le lieu ou la matière analysés. D'un autre côté, la surveillance vise habituellement à fournir de l'information sur la variation de la concentration de produits particuliers au cours d'une période donnée ou à l'intérieur d'une région géographique délimitée. Dans le cas de la surveillance, le plan d'échantillonnage est généralement plus efficace s'il est basé sur un échantillonnage exploratoire ou sur des données antérieures relatives à la présence des substances recherchées sur le lieu d'échantillonnage.

OBTENTION D'ÉCHANTILLONS REPRÉSENTATIFS

Les échantillons représentatifs d'un lieu (ou d'une partie de ce lieu) fournissent de l'information qui est souvent extrapolée à l'ensemble de la zone étudiée. C'est le cas que l'entité échantillonnée soit un secteur contaminé d'un terrain, d'un cours d'eau, d'un déversoir industriel ou d'un bidon contenant des matières usées. Les échantillons prélevés doivent donc être représentatifs de l'entité échantillonnée, mais pas nécessairement de tout le secteur dont cette entité fait partie.

Le biais dû à l'échantillonnage est souvent difficile à mesurer exactement, mais il peut être décelé grâce à des blancs enrichis avec les substances recherchées. Par ailleurs, il est souvent difficile de montrer qu'il n'y a pas de biais dû à l'échantillonnage à cause de l'impossibilité de mesurer ce biais plutôt que son absence. Les erreurs liées à l'échantillonnage, lorsqu'elles se produisent, sont en général plus importantes que les erreurs liées à l'analyse. Toutefois, dans la plupart des projets d'échantillonnage et d'analyse, on continue à se concentrer sur les sources de biais liées au traitement en laboratoire et liées au traitement des données,

probablement parce qu'elles sont les plus faciles à mesurer et à éliminer.

MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE

Le programme d'échantillonnage doit être élaboré en fonction de la qualité des données nécessaires, c.-à-d. de la limite imposée à l'erreur totale pour obtenir le niveau de confiance requis. Les données devraient être recueillies de manière à assurer un équilibre logique, objectif et quantitatif entre le temps et les ressources disponibles d'une part, et la qualité des données évaluée d'après l'utilisation prévue des données, d'autre part. La collaboration des utilisateurs des données, des échantillonneurs et des analystes est l'un des aspects les plus importants de la planification. La participation soutenue, dès le début, ainsi que la perspective de chacun sont essentielles pour définir les exigences relatives à la qualité et à la quantité des données⁴.

Le choix d'une méthode d'analyse des données est une décision importante qui devrait aussi être prise au moment de la planification. Ce choix doit être fait en fonction des buts, des objectifs de qualité des données et de l'expérimentation que la méthode choisie doit faciliter. Certaines informations sont nécessaires si l'on veut que la méthode d'analyse et d'échantillonnage permette de respecter les objectifs de qualité des données. Toute méthode d'analyse des données à variable aléatoire (comme la vérification d'hypothèse, les intervalles d'estimation, les intervalles de tolérance, les graphiques de contrôle, etc.) nécessite un échantillonnage aléatoire. Dans le cas des méthodes à variable aléatoire, le nombre d'échantillons doit être déterminé d'après la variance de la population et le degré souhaité de « changement significatif » du paramètre testé⁴.

L'échantillonnage systématique est préférable dans le cas de l'analyse de données géostatistiques, mais un échantillonnage aléatoire ou même basé au jugé peut permettre d'obtenir une plus grande exactitude dans des zones locales spécifiques de lieux contaminés. L'analyse des données géostatistiques tient compte de la dépendance des données à l'égard du

temps et de l'espace et elle sert habituellement à produire des cartes des lieux (avec qualification des erreurs d'interpolation) représentant l'emplacement et la concentration des produits recherchés⁴.

Les deux décisions relatives à l'échantillonnage qui doivent être prises au moment de la planification et qui doivent être indiquées dans le protocole sont le type et le nombre d'échantillons de contrôle de la qualité à prélever¹³. La réponse dépend de la nature des erreurs à évaluer (si elles sont systématiques ou aléatoires) et de l'exactitude avec laquelle on souhaite les évaluer. Il faut également prendre en compte la contribution de l'erreur liée à l'échantillonnage dans l'erreur totale, le coût relatif de l'échantillonnage et de l'analyse ainsi que la sensibilité et la sélectivité de la méthode analytique compte tenu de la concentration des produits recherchés⁴.

Il existe trois méthodes d'échantillonnage de base : aléatoire, systématique et au jugé. Il existe également trois combinaisons principales de ces méthodes : échantillonnage stratifié (au jugé)-aléatoire, systématique-aléatoire et systématique-au jugé⁴. Il existe d'autres variantes des trois approches principales et des trois combinaisons. Par exemple, la grille systématique peut être carrée ou triangulaire; les échantillons peuvent être prélevés aux noeuds de la grille, au centre des espaces définis par une grille ou de manière aléatoire à l'intérieur des espaces définis par une grille. Dans le tableau 8, on a dressé la liste des différences entre les trois méthodes de base.

Il est souvent plus facile de faire appel à un échantillonnage combiné au jugé-systématique-aléatoire; toutefois, le plan d'échantillonnage devrait être suffisamment flexible pour permettre des ajustements aux cours des travaux sur le terrain. En effet, les plans d'échantillonnage peuvent devoir être modifiés substantiellement si les lieux contaminés préalable-

ment choisis se révèlent inaccessibles, si des formations souterraines ou les conditions météorologiques interdisent le prélèvement.

POUR DÉCIDER DU NOMBRE D'ÉCHANTILLONS A PRÉLEVER

De nombreux facteurs influent sur le nombre d'échantillons qui doivent être prélevés sur un lieu contaminé. Il s'agit entre autres des suivants :

- Combien de zones distinctes le lieu comporte-t-il?
 - S'il en existe plusieurs, souhaite-t-on prélever des échantillons dans chaque zone?
 - S'il n'y en a aucune dans quelle mesure les points de prélèvement doivent-ils être dispersés dans le lieu?
- Combien de méthodes d'analyse différentes sont nécessaires?
 - S'il en faut plus d'une, toutes les méthodes devront-elles être appliquées aux échantillons provenant de chaque point de prélèvement?
 - En général, des méthodes d'analyse différentes sont également nécessaires pour analyser divers types de polluants organiques (p. ex. composés halogénés ou non halogénés, volatils ou non volatils, métalliques ou paramètres généraux).
 - En général, des méthodes d'analyse différentes sont aussi nécessaires pour analyser divers types de matrices (p. ex. eaux superficielles ou souterraines, déchets solides ou liquides, eaux usées industrielles et gaz atmosphériques ou du sol).
- Combien faut-il prélever d'échantillons pour chaque méthode analytique?
 - Cela dépend de l'OQD du projet, de l'étendue et de la complexité du lieu, etc.

Tableau 8. Méthodes d'échantillonnage de base

Méthode	Nbre relatif d'échant.	Erreur relative	Justification du choix du lieu d'échant.
Au jugé jugement	Plus faible	Plus élevée	Antécédents, examen visuel et/ou technique
Systématique	Élevé	Faible	Grille ou tendance cohérente
Aléatoire	Plus élevé	Plus faible	Sélection aléatoire simple

- Combien faut-il d'échantillons témoins?
 - En général, il en faut au moins un pour chaque type de matrice si l'on veut différencier des échantillons pollués des échantillons non pollués.
 - Si tous les échantillons présentent des concentrations de polluants supérieures aux concentrations d'intervention spécifiées, alors il n'est pas nécessaire de prélever d'échantillon témoin puisque les résultats après intervention ne varieront pas. De plus, dans le cas de déchets solides ou liquides (provenant p. ex. de bidons), il peut se révéler impossible d'obtenir des échantillons témoins.
- De quels type d'échantillons de contrôle de la qualité a-t-on besoin?
 - L'estimation du biais est-elle importante?
 - Le cas échéant, faut-il déterminer s'il provient de l'échantillonnage ou des travaux effectués en laboratoire plutôt que le biais global?
 - Une mesure de la précision est-elle nécessaire?
 - Le cas échéant, est-il nécessaire de déterminer la précision de l'échantillonnage ou de l'analyse en laboratoire (plutôt que le biais global)?
 - Le type de biais est-il important?
 - On peut distinguer le biais dû à l'opérateur et à la méthode et la contamination par de faibles concentrations provenant de l'analyse en laboratoire, de l'échantillonnage ou de l'une ou l'autre de ces opérations si l'on choisit le type d'échantillons approprié pour différencier ces sources.
- Combien d'échantillons de contrôle de la qualité de chaque type sont nécessaires?
 - Ce nombre dépend de ceux qui sont spécifiés dans une méthode donnée et du nombre calculé à partir de considérations statistiques dans le but de répondre aux objectifs de qualité des données.
- S'il est d'abord nécessaire d'obtenir des échantillons exploratoires, combien faut-il en prélever à partir de chaque lieu d'échantillonnage?
- S'il est nécessaire d'obtenir des échantillons supplémentaires pour des analyses ultérieures éventuelles, combien faut-il en prélever à partir de chaque lieu d'échantillonnage?
- Quelle est la somme d'argent disponible par rapport au coût (réel) estimé de l'échantillonnage?

Le nombre total d'échantillons nécessaires peut-être estimé de manière approximative à l'aide de la formule suivante :

Échantillons totaux = Nbre échant. à tester + Nbre échant. témoins + Nbre échant. CQ + Nbre échant. exploratoires + Nbre échant. supplémentaires

où Nbre d'échantillons à tester = Nbre de méthodes x Nbre de lieux à échantillonner x Nbre échant. par lieu

Nbre échant. témoins = Nbre de matrices sur le lieu à échantillonner

Nbre échant. de CQ = % échant. à tester ou nombre calculé statistiquement

Nbre échant. exploratoires et supplémentaires = % d'échant. à tester ou nombre au jugé

Pour estimer de manière plus précise le nombre d'échantillons nécessaires, on peut choisir la fréquence d'échantillonnage qui donne l'intervalle de confiance souhaité pour la moyenne, compte tenu de la variabilité spécifiée du produit recherché. Malheureusement, il est souvent impossible d'appliquer cette méthode sur les lieux contaminés, mais si c'est possible, alors on peut calculer une valeur statistique³

Il n'est ni facile ni simple de résoudre la question du nombre d'échantillons à prélever. Les objectifs de qualité des données traités dans le Chapitre 1 visent à couvrir l'ensemble d'une étude, mais le plus souvent, on insiste sur l'étape des mesures. La précision, l'exactitude, la représentativité, la nature complète des données ainsi que leur comparabilité sont des expressions qui sont employées lors de l'élaboration des OQD et ces questions sont habituellement traitées à l'étape de l'analyse. Les décideurs doivent toutefois se préoccuper des aspects les plus importants de ces questions. Par exemple, un décideur peut vouloir déterminer si les données fournies se situent à 20 % près de la valeur réelle.

Les objectifs de qualité des mesures (OQM) s'appliquent à la partie analytique d'une étude. La précision, l'exactitude, la représentativité, l'intégralité des données et leur comparabilité s'appliquent davantage à la partie analytique. Il est important de faire une distinction entre OQD et OQM parce que les échantillons de CQ servent à déterminer si ces objectifs sont respectés.

Si les données recueillies antérieurement montrent que la préparation et la manutention d'un échantillon font augmenter l'inexactitude ou la variabilité des résultats, ce qui réduit l'exactitude nécessaire pour répondre aux OQM, alors un échantillonnage plus fréquent est justifié. À titre d'exemple supplémentaire, lorsque les valeurs signalées s'approchent d'une

concentration d'intervention, il est particulièrement important de tenir compte de l'erreur pour pouvoir respecter l'OQD relatif à l'exactitude le fait de savoir si la concentration d'un polluant est supérieure ou inférieure à l'OQD peut avoir d'importantes conséquences. Dans ce cas, il peut se révéler nécessaire de soigner davantage le prélèvement des échantillons et d'utiliser des portions égales de ces échantillons pour évaluer la variabilité de l'échantillonnage. Le nombre d'échantillons requis dépendra des ressources disponibles, du degré de confiance requis pour les données et des objectifs de l'étude.

La U.S. EPA de Las Vegas au Nevada dispose d'un logiciel tombé dans le domaine public qui se nomme ASSESS (J.J. van Ee, 1993, comm. pers.). Ce programme ressemble à une feuille de calcul électronique et calcule les erreurs de mesure à condition que suffisamment d'échantillons d'assurance et de contrôle de la qualité de type adéquat aient été prélevés tout au long de l'étude. Si le nombre d'échantillons est insuffisant et que certaines variabilités ne peuvent être calculées, ASSESS l'indique. Ce programme peut afficher graphiquement le degré de confiance lié à la mesure de la variabilité pour des parties données de l'étude. Certaines parties d'une étude font davantage l'objet d'un CQ que d'autres. Pour ces parties qui sont surveillées de très près, la variabilité peut être faible et négligée ou élevée et faire l'objet d'un examen. Dans le cas des parties d'une étude qui ne sont pas très surveillées, la variabilité peut se révéler faible, mais on peut avoir besoin d'échantillons plus nombreux, ou elle peut être élevée et on peut avoir besoin d'un nombre plus élevé d'échantillons de CQ.

POUR DÉCIDER SI UN ÉCHANTILLONNAGE EXPLORATOIRE OU SUPPLÉMENTAIRE EST NÉCESSAIRE

Souvent, l'échantillonnage exploratoire (triage) vise à délimiter l'étendue de la contamination et les variations des concentrations de polluants dans les zones touchées. Cet échantillonnage exploratoire peut représenter 10 à 15 % de l'effort global de surveillance. Il faut y ajouter une étape supplémentaire d'analyse préliminaire des données avant de poursuivre le prélèvement des échantillons. Dans le cas d'un échantillonnage exploratoire, il est important que l'échantillonnage et les analyses subséquentes, ou les travaux préliminaires, soient effectués suivant les mêmes protocoles d'échantillonnage, d'analyse et d'assurance et de contrôle de la qualité que ceux qui seront appliqués à l'ensemble des échantillons à tester. Autrement, l'échantillonnage exploratoire peut produire des données non valides et des conclusions fausses⁴.

Il est souvent souhaitable d'effectuer un échantillonnage supplémentaire; ce nouvel échantillonnage permet de confirmer des résultats particulièrement critiques et d'éclaircir des incertitudes soulevées au cours du programme de surveillance. L'échantillonnage supplémentaire peut aussi représenter 10 à 15 % de l'effort de surveillance.

SÉLECTION DU LIEU TÉMOIN

Les lieux témoins sont importants car ils permettent de comprendre la signification des données fournies par la surveillance. Il faut choisir des lieux qui présentent les mêmes caractéristiques que les zones contaminées sauf pour ce qui est de la source de pollution. Les échantillons de fond (ou lieux témoins ou échantillons de matrice) sont les échantillons prélevés à un moment et à un endroit correspondant au prélèvement de l'échantillon à étudier. Ils servent à montrer si le lieu est contaminé ou s'il diffère vraiment des conditions de fond dans la zone. Un échantillon de fond est toujours nécessaire pour rendre valide une comparaison scientifique d'échantillons soupçonnés de présenter des contaminants environnementaux avec des échantillons ne contenant pas (quantité non décelable ou mesurable) de contaminants ou en contenant de faibles quantités acceptables. À moins de prélever et d'analyser les échantillons de fond dans les mêmes conditions que les échantillons environnementaux à tester, on ne pourra jamais connaître ni évaluer avec un degré de certitude acceptable la présence ou la concentration des produits recherchés, ni les effets de la matrice sur la détermination de la concentration. Il faut donc toujours obtenir, dans la mesure du possible, des échantillons de fond de chaque matrice nettement différente chaque fois qu'il faut échantillonner des matrices de types différents.⁴

Parmi les échantillons, on compte les différents types d'eau, de sédiments et de sols à l'intérieur ou à proximité d'un lieu d'échantillonnage. Dans le cas d'échantillons d'air de fond, il faut prélever l'air en amont et peut-être aussi à différentes hauteurs. La seule exception logique au prélèvement des échantillons de fond est le cas des bidons ou des contenants de matières, comme par exemple dans le cas d'une décharge; toutefois, si les produits chimiques sont soupçonnés de polluer la terre, l'eau ou l'air qui les entourent, alors il faut prélever des échantillons de fond appropriés à partir de ces matrices.

Il existe deux types de lieux témoins (locaux et régionaux) et leur différenciation est principalement basée sur leur proximité par rapport au lieu témoin et au lieu d'échantillonnage environnemental. Les lieux témoins locaux sont habituellement adjacents ou très rapprochés des lieux où seront prélevés les échantillons

à tester. Les principes suivants s'appliquent au choix et au travail dans le cas des lieux témoins locaux⁴ :

- les lieux témoins locaux devraient généralement être situés en amont du lieu d'échantillonnage
- lorsque c'est possible, les échantillons des lieux témoins doivent être prélevés en premier pour éviter toute contamination due au lieu à échantillonner
- les déplacements entre des lieux témoins locaux et des zones d'échantillonnage devraient être réduits au minimum à cause du risque de contamination potentielle par des humains, de l'équipement ou des véhicules

Contrairement à ce qui se produit dans le cas d'un lieu témoin local, un lieu témoin régional se trouve dans la même zone (p. ex. une ville ou un pays) que le lieu à échantillonner, mais il n'y est pas adjacent. Les facteurs à considérer dans le cas du choix d'un lieu témoin régional sont les mêmes que dans le cas des lieux témoins locaux. Il faut faire tous les efforts possibles pour rendre les lieux identiques sauf en ce qui concerne la présence des produits recherchés. En général, les lieux témoins locaux sont préférables aux lieux témoins régionaux car ils sont plus rapprochés dans l'espace. Toutefois, s'il n'est pas possible de trouver un lieu témoin local convenable, un lieu témoin régional permettra tout de même le prélèvement d'échantillons de fond importants⁴.

CONSIDÉRATIONS RELATIVES A LA TAILLE DES ÉCHANTILLONS

Comme on fait appel à des techniques d'analyse différentes pour déceler et mesurer les nombreuses substances recherchées sur les lieux contaminés, il faut prélever des échantillons qui sont suffisamment gros pour être soumis à de multiples analyses. De plus, comme les techniques d'analyse ne sont pas tout à fait au point dans le cas de certains produits recherchés dans des matrices complexes, lorsqu'ils disposent d'échantillons volumineux, les laboratoires peuvent analyser plusieurs fois les échantillons ou répéter l'analyse d'un échantillon si les données obtenues sont suspectes. Toutefois, les gros échantillons ont l'inconvénient de coûter plus cher pour ce qui est de l'entreposage, du matériel et de l'élimination.

Chacune des méthodes d'analyse incluse dans le Volume II comporte des exigences spécifiques relatives à la grosseur des échantillons ou des indications relatives au prélèvement d'échantillons de la taille appropriée. Toutefois, il est possible de prélever un

seul échantillon dans le but de l'utiliser pour déceler des produits multiples du même type. Dans ce cas, le protocole d'échantillonnage doit clairement définir quelles sont les analyses qui seront effectuées avec chaque échantillon. Il faut ensuite comparer ces analyses aux exigences relatives à la préparation des échantillons de chaque méthode pour vérifier qu'il y a compatibilité. On doit prélever un échantillon suffisant pour satisfaire à chacune des exigences des méthodes d'analyse.

POUR DÉCIDER DU TYPE ET DU NOMBRE D'ÉCHANTILLONS DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ A PRÉLEVER

Comme on l'a vu dans la section précédente, il existe une grande variété d'échantillons de CQ. Le choix dépend entièrement des objectifs de qualité des données pour le lieu contaminé à l'étude. On pourra ainsi faire des choix selon que l'on cherche à obtenir des données exemptes d'erreur ou des données de précision, selon qu'il faut différencier les erreurs liées à l'analyse en laboratoire et les erreurs liées à l'échantillonnage et selon que le degré d'erreur à estimer est relativement faible (soit celle qui est due à des sources de contamination typiques) ou élevée (comme celle qui est due à l'opérateur ou au mode opératoire).

Il existe donc de nombreux types différents d'échantillons de CQ à partir desquels on peut choisir et il est important de sélectionner uniquement ceux qui sont nécessaires pour atteindre les buts d'un programme donné. Si l'on choisit le mauvais type d'échantillons de CQ, on risque de compromettre le succès de l'ensemble du programme d'échantillonnage et d'analyse. La plupart des résumés des méthodes d'analyse décrits dans le Volume II contiennent une section portant sur les exigences de contrôle de la qualité. Dans cette section, on dresse la liste des types d'échantillons de CQ spécifiques de chaque méthode. Toutefois, ces échantillons de CQ sont principalement conçus pour mesurer des sources de biais dus à l'analyse en laboratoire ainsi que la précision et, en général, uniquement le biais de type contamination. C'est pourquoi il faudra habituellement des échantillons de CQ supplémentaires pour respecter les objectifs de qualité des données établis dans le cadre d'un programme spécifique d'assainissement des lieux contaminés.

Comme il est très difficile de choisir parmi les différents type d'échantillons de CQ et à cause des conséquences d'un mauvais choix des échantillons de CQ, on a mis au point un système expert qui fournit des conseils à cet égard. Le *QC Advisor* est un programme simple et peu coûteux qui peut être exploité sur des ordinateurs personnels compatibles IBM ou sur des

ordinateurs Macintosh avec émulateur de DOS, publié par Lewis Publishers, Inc.⁷

Le meilleur moyen d'obtenir le nombre adéquat d'échantillons de CQ consiste à effectuer des calculs statistiques basés sur le niveau de confiance que l'on estime pouvoir obtenir en appliquant une méthode spécifique à une matrice environnementale spécifique (eau, sol, etc.) pour déterminer les concentrations des produits recherchés, à un facteur de concentration donné supérieur au seuil de détection de la méthode. Malheureusement, ces estimations sont difficiles à obtenir si bien qu'on choisit habituellement des valeurs par défaut qui s'appliquent à un certain pourcentage des échantillons environnementaux analysés. Il arrive que des valeurs par défaut spécifiques recommandées soient indiquées dans le sommaire des méthodes d'analyse comme dans le Volume II. Dans ce cas, ces valeurs se trouvent dans la section traitant des exigences relatives au contrôle de la qualité. On pense souvent à tort que si ce nombre (ou pourcentage) recommandé d'échantillons de CQ est analysé avec les échantillons environnementaux, alors les données auront un certain degré de confiance spécifié (p. ex. que dans 95 % des cas, la concentration du produit recherché s'approche de la valeur mesurée ou qu'on obtiendra moins de 1 % de faux positifs ou de faux négatifs). Ce n'est pas le cas! On ne peut attribuer un niveau de confiance spécifique aux données si le nombre d'échantillons de CQ est uniquement déterminé d'après un pourcentage des échantillons environnementaux. Ces recommandations doivent donc uniquement servir d'indications très générales si l'on ne dispose pas d'informations statistiques.

ÉCHANTILLONS PONCTUELS OU COMPOSITES

Les échantillons ponctuels sont des échantillons simples prélevés à un endroit donné en très peu de temps (en général, quelques secondes). Ils constituent donc un « instantané » dans l'espace et dans le temps des polluants présents dans la zone d'échantillonnage d'un lieu contaminé. Ils sont généralement moins coûteux à obtenir que des échantillons composites et il arrive souvent que l'on prélève plusieurs échantillons ponctuels au cours d'une certaine période lorsqu'on cherche à obtenir de l'information sur des variations en fonction du temps de la concentration des produits recherchés (c.-à-d. dans le cas des échantillons de cours d'eau ou d'air).

Il existe deux types d'échantillons ponctuels permettant d'échantillonner des matrices d'eau : échantillons ponctuels « discontinus » et échantillons ponctuels « intégrés en fonction de la profondeur ». Dans le cas d'un échantillon ponctuel « discontinu », on effectue le prélèvement à un endroit et à un moment donnés,

dans un plan d'eau donné, puis on procède à l'analyse pour déceler les constituants recherchés. Dans le cas d'un échantillon ponctuel « intégré en fonction de la profondeur », on effectue le prélèvement dans une partie déterminée ou sur toute la profondeur de la colonne d'eau, à un endroit et à un moment donnés dans un plan d'eau donné, puis on procède à l'analyse pour déceler les constituants recherchés¹⁴.

On obtient les échantillons composites en combinant des parties de divers échantillons. Pour ce faire, on peut simplement prélever et combiner des échantillons ponctuels multiples ou utiliser des dispositifs d'échantillonnage automatiques spécialement conçus à cette fin. Ces derniers dispositifs peuvent être configurés de manière à prélever et à combiner automatiquement une série d'échantillons « ponctuels » ou à prélever de manière continue la matrice environnementale puis à combiner les échantillons.

Si l'on prend l'exemple d'une même matrice d'eau, il existe deux grands types d'échantillons composites : échantillons composites « séquentiels ou temporels » et « proportionnels au débit ». On constitue des échantillons composites « séquentiels ou temporels » en pompant l'échantillon de manière continue et constante ou en mélangeant des portions égales d'eau prélevées à intervalles réguliers. On obtient des échantillons composites « proportionnels au débit » en pompant de manière continue et proportionnelle au débit, en mélangeant des portions égales d'eau à des intervalles inversement proportionnels au volume du débit ou en mélangeant des portions d'eau proportionnelles au débit prélevées de manière continue ou à intervalles réguliers¹⁴.

On fait généralement appel à des techniques d'échantillonnage composite lorsqu'on cherche à obtenir un échantillon plus représentatif de matrices hétérogènes (par exemple des cours d'eau ou de l'air) dans lesquelles les concentrations de polluant peuvent varier au cours de courtes périodes. Toutefois, il n'est pas toujours possible d'obtenir des échantillons composites. Par exemple, les échantillons d'eau destinés au dosage des composés organiques volatils doivent toujours être prélevés de manière ponctuelle pour éviter que la perte des composés volatils pendant le mélange des diverses portions ne cause un biais négatif.

L'échantillonnage composite est souvent utilisé pour réduire les frais qu'entraîne l'analyse d'un grand nombre d'échantillons. Les frais expérimentaux sont réduits de beaucoup lorsque la fréquence du prélèvement d'échantillons qui renferment les substances recherchées est faible. Dans ce cas, des portions d'échantillons sont combinées et les échantillons composites ainsi obtenus sont analysés. Toutefois, il faut

tenir compte de certaines contraintes qui caractérisent l'échantillonnage composite⁴. Il s'agit des suivantes :

- Si l'on étudie des constituants multiples d'un échantillon composite, on perdra l'information relative aux relations entre constituants dans chaque échantillon.
- Si le programme de surveillance a pour but d'effectuer une évaluation ou une classification préliminaire, la constitution d'échantillons composites peut diluer les constituants recherchés au point qu'ils ne puissent être décelés, ce qui donne ainsi lieu à des faux négatifs.
- Si le coût de l'échantillonnage est plus élevé que le coût de l'analyse, il peut se révéler plus rentable d'analyser individuellement chaque échantillon.
- Si le nombre d'échantillons composites constitués est plus faible que le nombre statistiquement requis par les OQD, alors ces objectifs risquent de ne pas être atteints.

ÉVALUATION DES EXIGENCES RELATIVES À LA SÉCURITÉ

Les lieux contaminés, de par leur nature et leur définition, présentent des concentrations de produits chimiques qui peuvent être nocives pour les humains, particulièrement pour ceux qui prélèvent des échantillons à ces endroits. Il faut donc toujours prendre en compte les questions de sécurité dans l'élaboration d'un plan d'échantillonnage. En planifiant et en exécutant soigneusement les protocoles de sécurité, on aide à protéger les employés d'accidents et d'une exposition inutile à des produits chimiques dangereux ou potentiellement dangereux.

Les plans de sécurité doivent comporter des exigences relatives au port de casques de sécurité, de bottes de sécurité, de lunettes de sécurité, de masques, de respirateurs autonomes, de gants et de combinaisons de protection contre les matières dangereuses, au besoin. De surcroît, des dispositifs de surveillance de l'exposition individuelle à certains produits chimiques ou à des concentrations de ces produits dans l'air ambiant peuvent se révéler nécessaire pour satisfaire aux règlements relatifs à la sécurité.

L'exposition potentielle du personnel à des produits chimiques dangereux pouvant traverser les vêtements de protection contre les produits chimiques (VPPC) causent des inquiétudes chaque fois qu'il est question d'échantillonner des produits chimiques non

mélangés (ceux qui ne sont pas en solution) ou des produits chimiques dont la concentration est élevée par exemple dans des décharges ou dans des cours d'eau où sont rejetées des eaux usées. Il existe de nombreux fabricants de vêtement de protection contre les produits chimiques ainsi que de nombreux modèles de VPPC, chacun présentant des degrés très différents de protection contre divers produits chimiques. Ainsi, un modèle peut offrir une protection de 8 heures contre un produit chimique donné alors qu'un autre modèle, fait du même polymère, peut se dégrader en l'espace de quelques minutes après avoir été exposé au même produit chimique. Comme la sélection d'un bon VPPC est très complexe et en raison du grand nombre de VPPC existantes, on a publié plusieurs bases de données qui permettent d'effectuer rapidement des recherches à partir d'ordinateurs personnels, soit à l'endroit de l'échantillonnage, soit dans un bureau ou dans un laboratoire¹⁵⁻¹⁷.

DOCUMENTATION DES PROTOCOLES D'ÉCHANTILLONNAGE

Les protocoles d'échantillonnage sont des descriptions écrites des opérations détaillées à effectuer lors du prélèvement, de l'emballage, de l'étiquetage, du transport, de l'entreposage et de la documentation des résultats de l'analyse. Plus un protocole d'échantillonnage est spécifique, moins il y a de risque d'erreur ou de suppositions erronées. Le tableau 9 présente une liste pratique des considérations qui doivent être prises en compte lors de la préparation de protocoles d'échantillonnage⁴.

Dans le protocole d'échantillonnage global, il faut indiquer les endroits où sera effectué le prélèvement des échantillons ainsi que l'équipement et l'information nécessaires à l'échantillonnage : types, nombre et dimensions des contenants, étiquettes, registres pour travaux sur le terrain, types de dispositifs d'échantillonnage, nombre et types de blancs, portions d'échantillons et échantillons dopés, volume des échantillons, échantillons composites, instructions spécifiques relatives à la conservation pour chaque type d'échantillons, opérations relatives à la chaîne de possession, plan de transport, préparations sur le terrain (p. ex. filtration ou ajustement du pH), mesures effectuées sur le terrain (p. ex. mesure du pH, de la teneur en oxygène dissous, etc.) et présentation du rapport¹⁸. De plus, on doit y trouver les variables physiques, météorologiques et hydrologiques qui devraient être enregistrées ou mesurées au moment de l'échantillonnage¹⁹. En outre, l'information concernant les méthodes d'analyse à utiliser, le volume minimal des échantillons, les concentrations minimales de quantification ainsi que le biais dû à l'analyse et les limites relatives à la précision peuvent aider le personnel à prendre des décisions plus

Tableau 9. Liste de vérification des protocoles

Quelles sont les observations qu'il faut prendre en note à l'endroit du prélèvement ?

L'information relative aux OQD, aux méthodes d'analyse, aux SDD, etc. a-t-elle été incluse ?

Des instructions relatives à la modification des protocoles en cas de problème ont-elles été spécifiées ?

A-t-on préparé une liste de tout l'équipement d'échantillonnage ?

- Cette liste inclut-elle tous les dispositifs d'échantillonnage ?
- Tous les contenants d'échantillonnage sont-ils mentionnés ?
- La composition des contenants est-elle appropriée compte tenu des produits recherchés ?
- La taille des contenants correspond-t-elle à la quantité d'échantillon nécessaire ?
- Toutes les matières de conservation et les produits chimiques de conservation sont-ils indiqués ?
- Le matériel nécessaire au nettoyage de l'équipement a-t-il été prévu ?
- A-t-on inclus des étiquettes, du ruban gommé, des stylos à encre indélébile et des emballages ?
- Les formulaires de chaîne de possession et les sceaux pour les échantillons sont-ils inclus ?
- Des vêtements de protection contre les produits chimiques et d'autres matériels de sécurité sont-ils prévus ?

Des instructions sur la manière de remplir les étiquettes des échantillons ont-elles été incluses ?

- Des instructions ont-elles été incluses pour l'étalonnage ou l'utilisation de l'équipement ?
- Des instructions ont-elles été incluses pour le nettoyage ou la manutention des contenants à échantillons ?

Des instructions ont-elles été préparées pour chaque type de prélèvement ?

- Le nombre et la taille des échantillons de chaque type a-t-il été indiqué ?
- Des durées d'échantillonnage particulières ou d'autres conditions sont-elles nécessaires ?
- Le nombre, le type et la taille de tous les échantillons de CQ sont-ils indiqués ?
- Le nombre, le type et la taille des échantillons exploratoires et supplémentaires sont-ils indiqués ?
- Des instructions sont-elles nécessaires pour préparer les échantillons composites ?
- Des instructions ont-elles fournies pour les préparations ou les mesures à effectuer sur le terrain ?

Des instructions sont-elles fournies pour remplir les étiquettes des échantillons ?

- Le temps maximal de rétention des échantillons est-il fourni ?

A-t-on prévu des instructions pour l'emballage, le transport et l'entreposage ?

A-t-on prévu des instructions relatives à la chaîne de possession ?

Des plans de sécurité ont-ils été inclus ?

éclairées lorsque le protocole doit être modifié en raison d'événements imprévus.

La sélection des méthodes d'analyse fait partie intégrante du processus de planification de l'échantillonnage et peut fortement influencer sur le protocole d'échantillonnage. Par exemple, la sensibilité d'une méthode d'analyse a un effet direct sur le volume d'échantillon nécessaire pour mesurer les produits recherchés aux seuils de détection (ou de quantification) minimaux spécifiés. La méthode d'analyse peut

également influencer sur le choix des contenants et des techniques de conservation²⁰. Au cours de la rédaction des protocoles d'échantillonnage, il faut prendre en compte au moins trois types de documents d'assurance de la qualité qui couvrent chacun des aspects différents de l'échantillonnage et de l'analyse : un plan pour le programme d'assurance de la qualité, un plan-projet d'assurance de la qualité et un plan de mise en oeuvre du programme. Il est souvent nécessaire, également, d'avoir recours à un quatrième document, un manuel d'assurance et de contrôle de la qualité pour

l'échantillonnage sur le terrain, mais du point de vue de l'organisation, on considère que ce document fait partie du plan-projet d'assurance de la qualité global²¹.

Le plan pour le programme d'assurance de la qualité est un document suivant lequel la direction s'engage à adopter une politique d'assurance de la qualité et présente les données nécessaires pour atteindre les objectifs du programme. Le plan du programme décrit l'ensemble des politiques, de l'organisation, des objectifs et des responsabilités fonctionnelles devant permettre d'atteindre les objectifs de qualité des données. Les cinq principales fonctions du plan pour le programme d'assurance de la qualité sont les suivantes :²¹

- énoncer le but et l'importance du plan d'assurance de la qualité
- décrire le processus qui servira à mettre en oeuvre le programme d'assurance de la qualité
- décrire les ressources affectées à la réalisation des travaux d'assurance de la qualité
- déterminer quels sont les projets qui nécessitent des plans-projets d'assurance de la qualité
- décrire de quelle manière la mise en oeuvre de l'assurance de la qualité sera évaluée

Le deuxième document est un plan-projet d'AQ. Il diffère du précédent en ce sens qu'il s'agit d'un document technique qui présente en détail les exigences relatives à l'assurance de la qualité et au contrôle de la qualité pour un projet. Ce plan précise également les activités d'assurance de la qualité nécessaires pour atteindre les objectifs de qualité des données pour un projet et il décrit de quelle manière on évalue la précision, l'exactitude, la représentativité, l'intégralité, la comparabilité et la compatibilité des données. Le plan-projet d'assurance de la qualité exige que toutes les données produites soient bien documentées et développe les points suivants avec suffisamment de détail pour permettre une évaluation non équivoque des résultats du projet :²¹

- description du projet
- organisation du projet et délégation des responsabilités
- objectifs d'assurance de la qualité en ce qui concerne la précision, l'exactitude, l'intégralité, l'intégrité et la comparabilité des données expérimentales

- méthodes d'échantillonnage et manutention des échantillons
- garde, transport, conservation et entreposage des échantillons
- méthodes d'étalonnage et fréquence de l'étalonnage
- conception expérimentale et méthodes d'analyse
- étalons de référence et de contrôle de la qualité
- documentation nécessaire
- réduction, validation, vérification et présentation des données
- vérifications internes du contrôle de la qualité et fréquence
- méthodes et calendrier d'entretien préventif
- méthodes spécifiques à utiliser pour l'évaluation de routine de la qualité des données
- mesures de correction
- rapports d'assurance de la qualité présentés à la direction

Pour satisfaire aux exigences relatives à la qualité des données, le plan-projet d'assurance de la qualité doit décrire les activités suivantes :²¹

- conception du réseau
- sélection des lieux spécifiques d'échantillonnage
- opérations relatives à l'échantillonnage, à la méthode d'analyse, à l'étalonnage et au mode opératoire normalisé
- dispositifs d'échantillonnage, contenants et agents de conservation
- conditions particulières (p. ex. chaleur, lumière, réactivité, etc.)
- méthodes de référence, méthode d'essai équivalente ou de remplacement
- sélection et utilisation des appareils

- entretien préventif et réparations
- échantillonnage répété
- analyses répétées
- blancs et échantillons dopés
- contrôle de la qualité intralaboratoire et inter-laboratoires
- documentation nécessaire
- garde des échantillons

Le manuel d'assurance et de contrôle de la qualité pour l'échantillonnage sur le terrain est un autre élément du plan-projet d'assurance de la qualité auquel il faut se référer au sujet de la politique et des méthodes à adopter. Ce manuel contribue à assurer la qualité des données de la façon suivante²¹ :

- en fournissant de l'information unifiée à tous les organismes participants
- en décrivant de manière détaillée les opérations à effectuer sur le terrain
- en fournissant de l'information sur le projet, son organisation et la délégation des responsabilités
- en considérant les critères de sélection des lieux de prélèvement dans le plan d'échantillonnage
- en indiquant quels sont les objectifs d'assurance de la qualité en ce qui concerne la précision, la représentativité, l'intégralité et la comparabilité des données
- en fournissant de l'information pour l'étalonnage et l'entretien de l'équipement
- en fournissant de l'information sur les pratiques de sécurité à appliquer aux opérations d'échantillonnage et d'essai sur le terrain
- en fournissant des méthodes acceptées pour éliminer et définir les erreurs liées aux mesures effectuées sur le terrain
- en définissant les techniques statistiques pour évaluer les données expérimentales

- en garantissant que les données recueillies répondent aux objectifs du programme de mesure

Le troisième document est un plan de mise en oeuvre du programme. Ce plan décrit les mécanismes qui doivent être mis en place pour assurer une coordination et une intégration maximale des efforts de contrôle de la qualité dans le programme global (échantillonnage, analyse de laboratoire et traitement des données). Les ressources, les calendriers, les temps de roulement, les centres de responsabilité, les indicateurs de performance, les étapes, les facteurs de risque, les répercussions, les difficultés inattendues, etc. sont des sujets traités dans les plans de mise en oeuvre du programme²¹.

ÉCHANTILLONNAGE DES SOLS CONTAMINÉS

Problèmes spécifiques de l'échantillonnage des sols

Les échantillons de sol présentent souvent une grande variabilité géologique en plus de la variabilité des types de polluants (substances recherchées) et des variations de leur concentration à l'échelle du lieu. La variabilité géologique est unique aux sols et, dans une moindre mesure, aux sédiments. L'échantillonnage des sols doit donc faire l'objet de considérations particulières qui ne s'appliquent pas dans le cas des autres matrices. Dans le cas de l'échantillonnage des sols, il faut également tenir compte d'un autre facteur qui s'applique uniquement dans ce cas et, dans une moindre mesure, dans le cas des sédiments : il s'agit de la lente migration des polluants d'un endroit à un autre. Ainsi, un lieu peut être échantillonné puis l'être de nouveau après une heure (ou plus longtemps) sans que les polluants ou leur concentration aient beaucoup changé; ce n'est généralement pas le cas des matrices d'eau ou d'air.

Les sols sont caractérisés par plusieurs types de variations; il ne s'agit pas d'une masse homogène, mais plutôt d'une masse hétérogène de matière. À cause de cette hétérogénéité, on a mis sur pied des systèmes qui visent à délimiter des unités de classification des sols présentant un certain degré d'homogénéité tout en étant très différentes de toutes les autres unités. Les différences entre les unités peuvent être grandes ou faibles selon, entre autre l'effet différentiel des facteurs qui ont donné lieu à la formation des sols. La variation des propriétés dans le cas de sols provenant du même matériau parental dans des conditions analogues peut être faible par ailleurs, même si ces sols sont classés dans des catégories différentes. Étant donné la nature des processus de formation du sol, il est rare que les

limites entre les diverses unités de classification des sols soient bien claires.

Ces caractéristiques qui sont lentement modifiées peuvent toutefois s'accompagner de variations locales marquées. Ces variations locales peuvent résulter de causes naturelles, notamment de variations végétales ou topographiques abruptes ou de variations anthropiques. Le sous-sol est sujet à des variations analogues²².

Les propriétés du sol varient non seulement d'un endroit à un autre, mais aussi à l'intérieur des horizons d'un profil donné. Les horizons peuvent présenter des limites plus définies que celles d'une unité de classification des sols. On trouve également des zones de transition entre des horizons adjacents. De plus, un horizon donné peut présenter des variations locales considérables²².

Ces caractéristiques doivent être prises en compte lors de l'échantillonnage des sols. Le sol à échantillonner devrait être subdivisé horizontalement et verticalement en strates d'échantillonnage aussi homogènes que possible et les diverses sources de variation au sein de la population devraient être échantillonnées si l'on veut tirer des conclusions valides à partir de cet échantillon²².

Une autre caractéristique s'applique plus particulièrement à l'échantillonnage des sols qu'à la plupart des autres matrices (sauf à l'échantillonnage biologique). Il s'agit de la subdivision de l'échantillonnage. Il est souvent avantageux, dans le cas de nombreux types de recherches portant sur des sols, de subdiviser l'échantillonnage ou de procéder à un échantillonnage en plusieurs étapes. Au moyen de cette technique, l'unité à échantillonner, choisie suivant l'une des méthodes antérieurement décrite, est divisée en un certain nombre de petits éléments. La caractéristique à l'étude est alors mesurée à partir d'un échantillon de ces éléments choisi au hasard dans l'unité. Par exemple, on peut prélever un échantillon de carottes dans une parcelle et prélever dans chaque carotte un certain nombre de petits échantillons pour les soumettre à une analyse chimique²².

Le principal avantage de la subdivision de l'échantillonnage est de permettre d'estimer une caractéristique d'une unité d'échantillonnage plus importante sans qu'il soit nécessaire de mesurer toute l'unité. La subdivision de l'échantillonnage peut donc réduire considérablement le coût d'une étude. Toutefois, la subdivision de l'échantillonnage fait habituellement diminuer la précision avec laquelle une caractéristique est estimée. À chaque stade de l'échantillonnage, on ajoute à l'erreur due à l'échantillonnage un facteur de variation supplémentaire, la variation entre éléments

plus petits à l'intérieur des unités plus importantes. L'utilisation efficace de la subdivision de l'échantillonnage dépend donc de l'obtention d'un bon équilibre entre le coût et la précision²².

Examen de l'information existante au sujet du lieu

Il faut d'abord chercher à examiner l'information pertinente au sujet du lieu contaminé. En étudiant les données antérieurement recueillies, on peut passer en revue l'exploitation passée et actuelle du lieu, les pratiques d'élimination qui ont été utilisées et les autres dangers qu'il peut présenter. Parmi les sources d'information, on compte les fonctionnaires fédéraux, provinciaux et locaux ainsi que des dossiers (p. ex. rapports d'inspection des lieux, et poursuites), les employés actuels et les anciens employés de l'installation, les parties potentiellement responsables, les résidents, les registres et les dossiers de l'installation. Quel que soit le but de l'échantillonnage, obtenir l'information relative aux emplacements des échantillons (sur des cartes, si possible), aux matrices et aux concentrations de contaminants pertinentes.

Lorsque c'est possible, il faut recueillir de l'information qui décrira tous les processus chimiques spécifiques utilisés sur le lieu ainsi que les matériaux bruts qui ont été utilisés, les produits et les déchets et les méthodes d'entreposage et d'élimination des déchets. Dans la mesure du possible, il faudra obtenir des cartes du lieu, des plans de l'installation et des photographies aériennes où seront visibles les lieux d'entreposage, de traitement et d'élimination des déchets passés et actuels.

Reconnaissance du terrain

Une visite de reconnaissance du terrain effectuée avant ou en même temps que l'échantillonnage est très précieuse pour évaluer l'état des lieux, évaluer les zones de contamination potentielle, pour évaluer les dangers potentiels liés à l'échantillonnage et pour élaborer un plan d'échantillonnage. La reconnaissance devrait combler les lacunes de l'historique du terrain. Au cours de la reconnaissance du terrain :

- interroger les résidents et les employés actuels ou les anciens employés au sujet des activités qui se sont déroulées sur les lieux
- obtenir de l'information à partir des dossiers de l'installation (si le propriétaire ou l'exploitant le permet); ou des registres d'enregistrement fonciers, si possible
- pénétrer sur le terrain en se munissant de l'équipement et des appareils de protection personnelle

appropriés; observer et prendre des photographies; noter les voies d'accès; décrire et établir une cartographie pour le processus ou les zones d'élimination des déchets comme les décharges, les bassins, les carrières et les tuyaux servant à transporter des effluents ou les voies de transport potentielles comme les étangs, les cours d'eau, les fossés d'irrigation, etc. Noter les caractéristiques topographiques, la végétation morte ou stressée, les dangers potentiels et l'information visible sur l'étiquette des bidons, des citernes ou d'autres contenants sur le terrain.

L'historique et la visite du terrain constituent la première étape pour définir la source de la contamination qui pourrait menacer la santé humaine et l'environnement. Toutefois, la reconnaissance du terrain doit également permettre de déterminer les voies de migration des polluants et les voies suivant lesquelles des personnes ou l'environnement peuvent être exposés à des déchets chimiques à cet endroit.

Les voies de migration sont les voies suivant lesquelles des contaminants se sont déplacés ou ont pu s'éloigner d'une source de contamination. Les polluants peuvent entre autres migrer par drainage superficiel, par transport à travers la zone vadose et par entraînement par le vent. Certaines activités humaines (comme la marche à pied et le transport par véhicule) peuvent également transporter des contaminants à distance. Ces cinq mécanismes de transport sont décrits ci-après:

- Voies anthropiques: Dans un cadre urbain ou rural, un certain nombre de voies anthropiques influenceront sur la migration des contaminants : déversoirs d'orage et égouts sanitaires, ponceaux, fosse de relevage et bassins de sédimentation, drain en pierres sèches et tuyaux utilitaires souterrains.
- Drainage superficiel: Les contaminants peuvent être adsorbés sur des sédiments fins, être dissous dans les eaux de ruissellement superficielles ou mobilisés par l'intermédiaire des eaux de lixiviation et être rapidement transportés par les eaux de ruissellement superficielles dans les fossés de drainage, les cours d'eau, les rivières, les étangs, les lacs et les terres humides. Prendre en compte les voies de drainage superficielles antérieures au moment de la conception de l'échantillonnage du sol.
- Transport dans la zone vadose: Le transport dans la zone vadose est le déplacement vertical ou horizontal de l'eau et des contaminants à l'intérieur de

la zone non saturée du profil de sol. Les contaminants provenant d'une source superficielle ou d'un réservoir souterrain peuvent percoler à travers la zone vadose et être adsorbés dans le sous-sol ou atteindre les eaux souterraines.

- Dispersion par le vent: Les contaminants adsorbés dans le sol peuvent migrer à partir d'un lieu contaminé sous forme de particules aériennes. Selon leur granulométrie et les taux de dépôt liés, ces particules peuvent se déposer sous le vent ou rester en suspension, entraînant ainsi la contamination des sols superficiels ou l'exposition des populations voisines.
- Activité humaine: Les employés de l'installation qui se déplacent à pied ou à bord de véhicules peuvent éloigner les contaminants de leur source, mais il s'agit là d'un facteur habituellement mineur par rapport à la migration globale.

Il est souvent important de tenir compte des voies de migration et des mécanismes de transport des contaminants lorsqu'on cherche à concevoir un plan d'échantillonnage représentatif de bonne qualité. Des techniques de dépistage analytique sur le terrain permettent des lectures directes [p. ex. un détecteur à photoionisation (DPI) ou une unité portative de fluorescence à rayons X (XRF)] et peuvent servir à réduire le nombre de groupes ou de catégories de produits chimiques pour appuyer le choix des paramètres d'analyse. Le dépistage sur le terrain peut permettre d'effectuer une évaluation rentable d'un grand nombre d'échantillons en ce sens qu'il permet de choisir une sous-série d'échantillons qui seront par la suite analysés en laboratoire. Effectué correctement, le dépistage sur le terrain permet de recueillir efficacement et économiquement de nombreuses données. Les techniques de dépistage sur le terrain et l'échantillonnage de confirmation peuvent être conjugués pour délimiter un secteur à évaluer (p. ex. pour déterminer l'étendue de la contamination). Une fois que le secteur a été délimité au moyen des techniques de dépistage, une stratégie d'échantillonnage appropriée peut confirmer et caractériser de manière plus précise les résultats du dépistage. En faisant appel aux résultats du dépistage analytique sur le terrain pour organiser et mettre en oeuvre l'échantillonnage de confirmation, on peut obtenir des données plus représentatives des problèmes que posent des lieux contaminés que celles que fournit la seule analyse en laboratoire. Les stratégies de dépistage qui complètent les stratégies d'échantillonnage de confirmation peuvent servir à délimiter la contamination et à confirmer la nécessité d'assainir un lieu. Afin d'éviter les faux-négatifs (contamination d'un lieu qui passe inaperçue), il faut choisir des méthodes analytiques de dépistage

applicables sur le terrain dont les seuils de détection sont inférieurs aux concentrations d'intervention applicables.

Échantillonnage représentatif du sol

L'échantillonnage du sol est représentatif s'il permet d'obtenir la concentration exacte du paramètre à l'étude à un moment donné pour un échantillon ou un groupe d'échantillons. Les résultats fournis par l'analyse d'échantillons représentatifs illustre également dans quelle mesure la présence ou la concentration d'un polluant varie d'un point à un autre du lieu de contamination. Toutefois, comme les sols sont extrêmement complexes et variables, il faut souvent faire appel à de nombreuses méthodes d'échantillonnage différentes. Le personnel chargé de l'échantillonnage doit choisir les méthodes qui conviennent le mieux aux besoins spécifiques de l'échantillonnage et qui répondent le mieux aux objectifs de l'échantillonnage qui ont été indiqués. En outre, il incombe à la personne responsable du prélèvement des échantillons de fournir des échantillons appropriés à l'analyse en laboratoire. L'échantillon de sol doit être suffisant pour satisfaire aux exigences de l'analyse et il doit être représentatif de la population à évaluer²³.

Le dépôt des contaminants qui se trouvent sous la forme d'aérosols, particulièrement ceux qui viennent de se déposer, est souvent visible à la surface des sols. Toutefois, les contaminants qui se sont déposés à la suite du déversement de liquides ou par l'élimination prolongée de matières hydrosolubles peuvent se retrouver à des profondeurs allant jusqu'à plusieurs mètres. De plus, on peut retrouver des panaches provenant de décharges de déchets dangereux ou de réservoirs qui fuient à des profondeurs considérables²³.

Comme l'hétérogénéité des échantillons pose souvent des problèmes dans le sol et dans d'autres matrices environnementales, les incertitudes liées à la représentativité excèdent fréquemment de beaucoup les incertitudes inhérentes au prélèvement et à l'analyse. Il se révèle souvent impossible de quantifier les incertitudes relatives à la concentration du produit recherché et liées au choix des échantillons. Dans ce cas, il faudrait décrire clairement les incertitudes liées aux limites de l'échantillonnage et bien documenter les suppositions qui en résultent⁴.

Des échantillons sont parfois prélevés de manière délibérément non représentative. Les travaux initiaux effectués dans un lieu contaminé peuvent viser les secteurs où la contamination est la plus évidente. Les échantillons prélevés à ces endroits ne représentent pas les conditions moyennes, mais ils peuvent correspondre à la pire concentration des produits recherchés. Toutefois, même dans ce cas, il est important d'obtenir

des échantillons de fond de la matrice de sol dans des lieux témoins locaux ou régionaux.

La variabilité des résultats est due à l'hétérogénéité des sols, à la répartition granulométrique des populations échantillonnées et aux erreurs liées aux méthodes d'échantillonnage et d'analyse. Comme les échantillons de sol sont hétérogènes, il est préférable de prélever le plus gros échantillon qu'il soit possible de préparer. Un extrait ou une solution digérée sera plus homogène et les portions donneront des résultats plus reproductibles que si l'échantillon est plus petit.

En préparant des échantillons composites, on peut compenser le manque d'homogénéité temporelle ou dans la répartition des composés chimiques. Par contre, en préparant de tels échantillons, on risque de diluer les concentrations maximales inquiétantes. Si les concentrations maximales sont élevées, les échantillons composites doivent être complétés par des échantillons ponctuels prélevés aux endroits et aux moments où l'on soupçonne des valeurs élevées⁴.

Sélection des points de prélèvement

Une fois que la méthode d'échantillonnage a été choisie, il faut choisir les points de prélèvement. Dans le cas d'un échantillonnage statistique (objectif), le choix de l'endroit exact de chaque point de prélèvement est crucial pour assurer la représentativité. Par exemple, des facteurs comme la difficulté de prélever un échantillon à un endroit donné, la présence de végétation ou la décoloration du sol peut influencer (fausser) le plan d'échantillonnage statistique.

L'emplacement des points de prélèvement peut être déterminé suivant diverses méthodes. Une méthode relativement simple, qui peut servir à situer des points de manière aléatoire, consiste à utiliser une boussole avec un mètre à mesurer. On peut également mesurer les distances d'après le nombre de pas, pour situer des points de prélèvement par rapport à une marque permanente comme un jalon d'arpentage. Puis, on porte les coordonnées aériennes des points de prélèvement sur une carte et on indique les points de prélèvements réels pour pouvoir les retrouver par la suite. Si le plan d'échantillonnage exige un degré de précision plus grand, chaque point de prélèvement devrait être déterminé par arpentage. Après le prélèvement des échantillons sur le terrain, chaque point de prélèvement devrait être marqué de manière à ce que tous les points puissent être retrouvés, au besoin.

Sélection de l'équipement de prélèvement

Les méthodes choisies pour prélever des échantillons de sols peuvent différer au niveau des détails,

mais elles font toutes appel à l'un des trois instruments de base suivants : pelle, carotteuse, ou tarière.

Dans le choix d'un dispositif de prélèvement, il faut tenir compte de deux facteurs principaux : l'état du sol et les contaminants que l'on devra déceler dans la matière prélevée. L'état du sol peut varier considérablement d'un endroit à l'autre. Par exemple, les sols peuvent être humides ou secs, pierreux, cohésifs (p. ex. argile) ou sans cohésion (p. ex. sable). De même, les contaminants sont extrêmement diversifiés, variant des métaux, qui sont relativement immobiles dans la plupart des cas, à des substances solubles dans l'eau très mobiles, jusqu'aux contaminants volatils²³.

Un mauvais choix d'outils ou une mauvaise utilisation de ces outils peuvent donner lieu à des données non représentatives du sol échantillonné ou à des erreurs de mesure. Les résultats basés sur des expériences antérieures ou sur un test d'équivalence peuvent servir à évaluer et à choisir l'outil approprié pour atteindre un objectif d'échantillonnage spécifique²³. Dans le tableau 10, on trouvera une liste des outils couramment employés pour prélever des échantillons de sol.

Avant de choisir un outil pour prélever du sol, il faut considérer à quelle profondeur l'échantillon doit être prélevé, les caractéristiques du sol et la nature du produit recherché (p. ex. s'il s'agit d'un composé organique ou inorganique, d'un composé volatil ou non volatil). Dans le cas de contamination ou de déversements récents et de produits qui migrent lentement, on peut choisir un prélèvement en surface. Si les produits recherchés sont volatils ou s'ils ont été en contact avec le sol pendant longtemps, il peut se révéler nécessaire d'effectuer le prélèvement plus profondément. Les caractéristiques du sol détermineront la migration des produits recherchés ainsi que les caractéristiques des dispositifs de prélèvement pouvant être utilisés. La nature du produit recherché, qu'il soit volatil ou soluble, influera sur la profondeur à laquelle l'échantillon sera prélevé, le choix du dispositif de prélèvement et parfois, les matériaux à partir desquels le dispositif doit être construit⁴.

Lorsque l'échantillonnage se fait à la surface ou peu profondément (à moins de 15-30 cm de la surface), on peut utiliser des pelles; les échantillons ainsi prélevés ne seront toutefois pas très semblables. De plus, ces outils ne conviennent pas dans le cas de l'échantillonnage d'un sol contaminé par des matières volatiles qui risqueraient de se volatiliser au moment du prélèvement et de rendre les échantillons non représentatifs. Comme dans le cas de tous les dispositifs de prélèvement, il faut accorder une attention particulière au matériau de construction. Généralement, les pelles

et les truelles devraient être en acier inoxydable dans le cas des sols contaminés par des composés organiques et en polyéthylène haute densité dans le cas des sols contaminés par des espèces inorganiques⁴.

Il faut décontaminer les dispositifs de prélèvement entre chaque prélèvement pour éviter une contamination croisée (cette décontamination produit des échantillons de contrôle de la qualité appelés « blanc d'équipement »). Parfois, lorsqu'on utilise des pelles ou des transplantoirs, il peut se révéler plus facile d'utiliser un nouveau dispositif pour chaque échantillon et de les faire décontaminer dans un laboratoire ou dans toute autre installation équipée à cette fin. Un emporte-pièce ou tout autre dispositif tubulaire à paroi mince convient davantage à l'obtention d'échantillons reproductibles à la surface du sol ou à de faibles profondeurs. Ces dispositifs sont poussés dans le sol jusqu'à la profondeur souhaitée et retiennent un échantillon. L'échantillon peut ensuite être mélangé à d'autres échantillons ou être versé dans d'autres contenants à échantillons. Certains échantillonneurs tubulaires à paroi mince sont conçus pour servir à la fois au prélèvement et au transport étant donné que les extrémités de l'échantillonneur peuvent être scellées en vue de l'expédition une fois que l'extérieur du dispositif a été décontaminé⁴.

L'échantillonnage à plus de 30 cm de profondeur fait appel à des techniques et à des dispositifs différents. En creusant des tranchées, on peut obtenir des profils des produits recherchés; cette technique est toutefois plus coûteuse que les autres. Les tranchées doivent être creusées à une profondeur de 30 cm de plus que la profondeur d'échantillonnage souhaitée. On peut ensuite avoir recours à un emporte-pièce ou à un transplantoir pour creuser latéralement dans le sol exposé afin d'obtenir les échantillons⁴.

Les tarières, électriques ou non, permettent également d'obtenir des échantillons solides à plus de 30 cm de profondeur. Il existe des tarières de différentes tailles et les échantillons peuvent provenir directement des débris du taraudage. Toutefois, cette technique peut donner lieu à une contamination croisée entre les couches de sol, à une contamination due à la matière forée; elle peut produire des échantillons non reproductibles pour ce qui est de la taille des échantillons et causer la perte des constituants volatils. Il est plus recommandé de creuser d'abord jusqu'à la profondeur souhaitée avec une tarière, puis de prélever l'échantillon au moyen d'une sonde ou d'un échantillonneur à benne. Il faut soigneusement enlever les débris de sol après le forage pour éviter qu'il y ait contamination croisée entre les couches de sol⁴.

Les sondes et les bennes fonctionnent de manière analogues. Le dispositif est enfoncé dans le sol jusqu'à la profondeur souhaitée et il retient les échantillons au

Tableau 10. Équipement d'échantillonnage du sol

Équipement	Application au plan d'échantillonnage	Avantages et inconvénients
Sonde	Sol superficiel mou	Peu coûteux; facile à utiliser et à décontaminer; difficile à utiliser dans du sol pierreux, sec ou sableux.
Pelle ou truelle	Sol superficiel mou	Peu coûteux; facile à utiliser et à décontaminer; éviter les truelles à surface peinte.
Transplantoir	Sol mou, 0 - 15 cm	Facile à utiliser et à décontaminer; diamètre et volume de l'échantillon uniforme; permet de conserver la carotte de sol (convient pour l'analyse des COV et pour le prélèvement d'échantillons intacts); profondeur d'utilisation limitée; inutilisable dans le cas des sols durs.
Carotteuse	Sol mou, 0 - 60 cm	Relativement facile à utiliser; permet de conserver des carottes de sol (convient pour le dosage des COV et pour le prélèvement d'échantillons intacts); profondeur d'utilisation limitée; peut être difficile à décontaminer.
Cuiller fendue	Sol, 0 cm - assise rocheuse	Excellente gamme de profondeur; permet de conserver une carotte de sol (convient pour le dosage des COV et le prélèvement d'échantillons non perturbés); un manchon d'acétate peut être utilisé pour aider à maintenir l'intégrité des échantillons de COV; utile dans le cas des sols durs; souvent utilisé avec de l'équipement de forage pour obtenir des carottes profondes.
Carottier Shelby	Sol mou, 0 cm - assise rocheuse	Excellente gamme de profondeur; permet de conserver des carottes de sol (convient pour le dosage des COV et le prélèvement d'échantillons intacts); le tube peut servir au transport de l'échantillon intact jusqu'au laboratoire; peut être utilisé avec de l'équipement de forage pour obtenir des carottes profondes et pour tester la perméabilité; non durable dans les sols rocheux.
Tarière électrique manuelle	Sol, 15 cm - 5 m	Bonne gamme de profondeur; généralement utilisée avec une tarière à godet pour le prélèvement des échantillons; la carotte de sol est détruite (ne convient pas pour le dosage des COV ni pour le prélèvement des échantillons non perturbés); exige au moins 2 opérateurs; peut se révéler difficile à décontaminer; nécessite un moteur à essence (risque de contamination croisée).

ÉCHANTILLONNAGE DES SÉDIMENTS CONTAMINÉS

fur et à mesure qu'il est retiré. Un échantillon de sol obtenu de cette manière peut alors être déposé dans un contenant séparé pour être expédié au laboratoire. Il existe des gamitures en acier ou en téflon pour éviter le plus possible que des produits recherchés soient adsorbés ou réagissent avec les échantillonneurs. Certains de ces dispositifs sont conçus de manière à pouvoir être scellés puis expédiés jusqu'au laboratoire une fois que leur partie extérieure a été décontaminée.⁴

Conservation et entreposage des échantillons

En général, les contenants à échantillons doivent être bien fermés dès le moment du prélèvement. L'espace libre dans le contenant devrait être le plus faible possible et les échantillons devraient être réfrigérés au plus tôt. La température devrait être maintenue à environ 4 °C jusqu'à l'analyse et les échantillons devraient être analysés le plus rapidement possible¹⁸.

Si une extraction ou une digestion en présence d'acide est nécessaire, il faut procéder à ces opérations le plus rapidement possible; puis les extraits ou les solutions digérées peuvent être conservées pendant la période prescrite. Des carottes entières ou des portions importantes de carottes doivent être expédiées jusqu'au laboratoire, emballées dans du papier aluminium lavé avec un solvant puis séchées ou déposés dans des bouteilles en verre hermétiquement fermées. Des bouteilles d'une pinte, à col large sont utiles dans le cas des carottes : les échantillons peuvent être coupés de manière à presque remplir les bouteilles¹⁸.

Les changements les plus fréquents auxquels sont soumis les échantillons de sol, de sédiment et d'eau sont la perte de composés volatils, la biodégradation, l'oxydation et la réduction. Les basses températures ralentissent la biodégradation et parfois, la perte des composés volatils, mais en congelant des échantillons de sol contenant de l'eau, on peut causer un dégazage, fissurer l'échantillon ou séparer des phases légèrement immiscibles. Les échantillons anaérobies ne doivent pas être exposés à l'air¹⁸. Toutefois, il convient généralement de sécher à l'air les échantillons où l'on recherchera des métaux et d'autres composés non volatils. La concentration des composés organiques volatils présents dans des sols séchés à l'air diminuerait ou serait réduite à zéro.

On trouvera plus de détail au sujet de l'échantillonnage des solides et de l'eau contaminée dans le Handbook on Subsurface Assessment³¹ du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Problèmes particuliers liés à l'échantillonnage des sédiments

La constitution des sédiments varie du sable aux particules d'argile qui se trouvent sous l'eau. Les sédiments peuvent se trouver sous un cours d'eau ou à une grande profondeur, sur les fonds océaniques. Dans le contexte des terrains contaminés, on considère ceux qui se trouveront au fond des étangs, des lacs et des cours d'eau. Leur prélèvement pose des difficultés particulières puisqu'il se fait à partir de zones généralement invisibles se trouvant sous l'eau. D'autres problèmes se posent en hiver, lorsqu'il faut faire des trous dans la glace afin de préparer et d'utiliser l'équipement destiné à l'échantillonnage des sédiments.

Les choix d'une stratégie, d'une logistique et de l'équipement pour le prélèvement dépendent beaucoup de l'accessibilité du lieu. Le prélèvement des échantillons de sédiments de fond se fait essentiellement de deux façons : prélèvement à partir d'une plate-forme et prélèvement par un plongeur. Les plates-formes servant au prélèvement peuvent être un navire, de la glace, un avion, un hélicoptère, etc. Le prélèvement par un plongeur, bien qu'il soit habituellement plus coûteux et difficile à réaliser que le prélèvement fait à partir d'une plate-forme, donne souvent des échantillons de meilleure qualité, particulièrement dans le cas des carottes de sédiments. Dans les zones où la couverture de glace est suffisante au-dessus du plan d'eau à échantillonner, on peut obtenir les échantillons de sédiments en forant un trou dans la glace et en procédant au prélèvement à travers ce trou. Cette technique a l'avantage de procurer une plate-forme stable et un espace suffisamment grand à la station d'échantillonnage pour assembler l'équipement et pour traiter les échantillons. Dans le cas des secteurs inaccessibles par des routes, on peut prélever des sédiments à partir d'un petit hydravion ou d'un hélicoptère. La disponibilité de l'avion ou de l'hélicoptère et leur coût sont des facteurs à considérer²⁴.

Examen de l'information relative au lieu

Selon la nature du projet et du lieu à étudier, il peut exister un volume considérable d'information historique et de données pertinentes aux objectifs du projet. Avant de préparer le plan-projet, il est recommandé de rassembler les données antérieures, une documentation exhaustive et toutes les données antérieurement publiées tirées d'enquêtes et d'études, notamment celles qui permettent de caractériser les sédiments²⁴. Les données antérieures peuvent être obtenues auprès de diverses sources. Parmi les données qui portent

particulièrement sur un lieu contaminé, on compte celles qui proviennent des sources suivantes :

- recherches géologiques
- analyses antérieures des sédiments
- recherches en milieu benthique combinées à des études écologiques
- études d'impact environnemental
- analyses de l'eau au-dessus des sédiments
- types d'industries et de commerces ayant utilisé le lieu
- activités dans le bassin hydrographique

Les données tirées des études de reconnaissance régionales peuvent parfois fournir de l'information à grande échelle, notamment les concentrations prévues d'après les caractéristiques géologiques et minéralogiques de la région, la géochimie des sédiments, les concentrations « de fond » ou les concentrations de divers produits chimiques dans le sol qui, par météorisation ou érosion d'un bassin hydrographique donné, alimentent les sédiments. Les matières du sol peuvent être entraînées à partir d'un bassin hydrographique soit sous forme dissoute, soit en association avec des matériaux de sol érodés et elles peuvent être constituées, par exemple, de pesticides ou d'engrais employés en agriculture, de déchets miniers ou de matériaux excavés, de sous-produits ou d'effluents de procédés industriels ou miniers²⁴.

Il est important de tenir compte du fait que même des données très anciennes ou incomplètes peuvent servir à produire une première estimation de la concentration d'un paramètre ou de la probabilité d'un processus sédimentaire ou fournir suffisamment d'information pour justifier un échantillonnage supplémentaire dans le même secteur. Dans certains cas, on peut recueillir de simples commentaires des habitants sur un lieu au sujet duquel il existe peu de documentation²⁴.

Voici certaines données pertinentes dans le cas de la planification d'un projet d'échantillonnage des sédiments²⁴ :

- information générale au sujet du bassin hydrographique, notamment sur la quantité et la qualité des eaux de ruissellement, les conditions climatiques, l'utilisation générale ou spécifique du terrain, les types d'industrie, les effluents et les eaux de ruissellement urbaines

- répartition, épaisseur et types de sédiments, particulièrement les sédiments à grains fins (ceci permettra d'évaluer plus facilement l'étendue de l'accumulation des sédiments, des zones de dépôt et d'érosion et du transport des sédiments)
- la quantité, la granulométrie, la géochimie et la minéralogie des sédiments en suspension entraînés par les tributaires, les eaux de ruissellement d'orage ou provenant de l'érosion des littoraux (connaissance de la nature et de la quantité de matériaux dissous et de particules pénétrant dans la zone nécessaire pour calculer l'apport de contaminants et d'éléments nutritifs)
- les profils horizontaux et verticaux des caractéristiques physiques (p. ex. porosité, propriétés géotechniques, teneur en eau, masse volumique apparente, granulométrie) et chimiques (p. ex. teneur en matière organique, concentrations d'éléments nutritifs, de métaux et de contaminants organiques) des sédiments de fond
- structure, composition et diversité de la communauté biologique, bioaccumulation des contaminants ou résultats des épreuves biologiques

Les données et l'information fournies par les activités susmentionnées doivent être soigneusement examinées quant aux aspects suivants :

- pertinence (par rapport à l'objectif global du projet)
- intégralité (compte tenu du fait que les paramètres ou les procédés intéressants peuvent ne pas avoir été mesurés au cours des études antérieures et que l'objectif de l'étude antérieure pouvait être différent)
- qualité des données (d'après les seuils de détection et la précision indiquée comparativement à la précision maintenant requise)²⁴

Reconnaissance du lieu

L'inspection du lieu est un aspect important qui est souvent négligé lors du prélèvement des échantillons de sédiments. La visite du lieu permet d'évaluer l'intégralité de l'information recueillie et de déceler tout changement significatif ayant pu se produire²⁴.

L'étude des données recueillies devrait mettre en évidence les lacunes de l'information qu'il faut combler et sans lesquelles le programme d'échantillonnage ne pourra permettre d'atteindre les objectifs globaux d'un projet. Le plan-projet doit comporter une description

détaillée précisant quels objectifs seront choisis et de quelle manière ces objectifs seront atteints compte tenu des contraintes de temps et d'argent. Le choix du nombre et de l'emplacement des stations d'échantillonnage des sédiments et la description des méthodes d'échantillonnage, de manutention et d'analyse des échantillons constituent des éléments clés du plan-projet. L'emplacement des points de prélèvement influe sur la qualité et l'utilité des données des études environnementales²⁴. Le choix des points de prélèvement doit être surtout basé sur l'objectif du projet et il doit se faire en fonction des indications fournies par la visite de reconnaissance.

La visite de reconnaissance doit également permettre de déceler les dangers que pourrait présenter l'échantillonnage. Il peut s'agir des dangers causés par des eaux qui s'écoulent rapidement, par des structures physiques ou géologiques situées sous l'eau, par une couverture de glace mince par endroits qui recouvre le secteur à échantillonner, etc.

Méthodes pour obtenir un échantillonnage représentatif

En plus des difficultés physiques que peut présenter le prélèvement d'échantillons représentatifs, il faut aussi prendre en considération les méthodes et les dispositifs choisis pour l'échantillonnage puisqu'ils peuvent influencer directement sur la représentativité des échantillons prélevés.

Pour prélever des échantillons de sédiments en suspension valables, les échantillonneurs et les méthodes d'échantillonnage doivent être conçus de manière à représenter exactement le système d'eau/sédiments à l'étude. Les méthodes et appareillages employés pour l'échantillonnage des sédiments dépendent du type de sédiment à échantillonner. La méthode et l'équipement utilisés pour l'échantillonnage des sédiments en suspension diffèrent de ceux requis pour les dépôts de sédiments²⁵.

On prélève des échantillons de sédiments en suspension pour déterminer des quantités et pour mesurer des caractéristiques physiques et chimiques de ces sédiments en suspension. Par ailleurs, on échantillonne les sédiments de fond pour déterminer les caractéristiques physiques et chimiques des particules qui composent le lit du système étudié à des endroits précis²⁵.

L'exactitude de l'échantillonnage est très complexe à mesurer dans le cas des sédiments qui sont, dans la plupart des cas, hétérogènes. On peut faire appel aux deux techniques suivantes pour effectuer le contrôle de la qualité dans le cas de l'échantillonnage des sédiments. La première consiste à prélever plus d'un échantillon de sédiment aux points de prélèvement

choisis en se servant du même équipement (p. ex. dispositif permettant de prélever plusieurs carottes en même temps) et à utiliser sur le terrain des méthodes identiques pour le fractionnement, la manutention et l'entreposage des échantillons et pour l'analyse des sédiments. Les résultats présenteront des variations dues aux techniques d'échantillonnage et de fractionnement des échantillons, mais l'hétérogénéité des sédiments au point de prélèvement influera sur l'essai. L'échantillonneur doit être choisi en fonction de la texture des sédiments au point de prélèvement choisi²⁴.

La deuxième technique de contrôle de la qualité consiste à diviser l'échantillon prélevé en plusieurs portions et à traiter chaque portion comme un échantillon individuel. Les résultats des analyses géochimiques de toutes les portions d'un échantillon révéleront la variabilité due aux techniques d'échantillonnage et d'analyse ainsi que l'hétérogénéité des sédiments au sein d'un seul échantillon²⁴.

Les programmes d'échantillonnage devraient comporter quelques témoins pour étudier la contamination des sédiments. Ces témoins devraient être choisis, après examen des données recueillies antérieurement, aux endroits où les sédiments sont peu susceptibles d'être contaminés. Les données obtenues sur les lieux témoins constituent des valeurs de fond précieuses lorsqu'on trace la courbe des gradients de répartition et de concentration des contaminants. La contamination des échantillons de sédiment influera aussi sur la représentativité des échantillons et faussera de manière soit positive, soit négative, la détection de polluants ainsi que leur concentration dans les échantillons de sédiments²⁴.

Les échantillons de sédiment peuvent être contaminés par les morceaux de peinture métallique ou par des produits de corrosion superficiels provenant des échantillonneurs ou de l'équipement servant au fonctionnement des échantillonneurs. La plupart des échantillonneurs sont métalliques; certains peuvent être protégés de la corrosion par un placage électrolytique ou par une couche de peinture, particulièrement lorsque l'échantillonnage a lieu dans de l'eau salée. Les échantillonneurs comportant des pièces métalliques revêtues de peinture au cadmium ou au plomb ne conviennent pas au prélèvement des sédiments dans lesquels on cherchera à mesurer les concentrations de métal. De même, il vaut mieux éviter l'utilisation d'huile et de graisse sur les échantillonneurs ou sur l'équipement de levage des échantillonneurs. Les échantillons de sédiments qu'on prévoit soumettre à une détermination quantitative des métaux ou des contaminants organiques devraient toujours être obtenus à partir du centre de l'échantillonneur. Les garnitures en plastiques et les tubes de carotte employés avec les carottes par gravité peuvent constituer une source

de contamination par divers composés organiques. Toutefois, il n'existe aucune donnée concernant la contamination des échantillons de sédiment prélevés avec des garnitures de plastique et des tubes de carottiers fabriqués à partir de différentes matières plastiques²⁴.

Sélection des points de prélèvement

Les fonds dépensés pour l'analyse des échantillons par les techniques les plus perfectionnées sont gaspillés si les échantillons sont prélevés au mauvais endroit ou si un nombre insuffisant d'échantillons sont prélevés pour représenter le secteur faisant l'objet du projet. Par conséquent, il faut faire preuve de prudence pour choisir le nombre et l'emplacement des stations d'échantillonnage. Il n'existe pas une formule unique pour concevoir un échantillonnage qui pourrait s'appliquer à tous les programmes d'échantillonnage des sédiments²⁴.

Lorsqu'on définit les emplacements et le nombre des stations d'échantillonnage des sédiments, les facteurs suivants devraient être considérés :

- but de l'échantillonnage
- objectifs de l'étude
- informations disponibles
- dynamique de fond dans la zone d'échantillonnage
- étendue de la zone d'échantillonnage
- fonds disponibles par rapport au coût estimé (réel) du projet

Généralement, l'échantillonnage des sédiments de fond est motivé par des raisons qui se répartissent dans les catégories suivantes²⁴ :

- étude géochimique
- évaluation environnementale des contaminants dans les sédiments
- évaluation des sédiments en vue de l'obtention d'un permis de dragage ou d'élimination
- recherche portant sur les processus de sédimentation

La stratégie d'échantillonnage des sédiments et l'objectif dans chaque catégorie sont différents, mais les techniques d'échantillonnage sont analogues et la

méthode de sélection de l'espace et le nombre des stations d'échantillonnage qui servent dans un cas peuvent aussi être utiles dans d'autres cas. La sélection et le nombre des stations d'échantillonnage dépend de l'objectif du projet et il doit être modifié en fonction des conditions de chaque projet²⁴.

Il est absolument essentiel de bien définir les objectifs du projet pour assurer le succès du programme d'échantillonnage des sédiments. Généralement, on prélèvera des échantillons dans la zone étudiée pour déterminer la répartition des paramètres à cet endroit. Naturellement, les objectifs d'un chercheur qui étudie les processus de sédimentation dans un estuaire diffèrent des objectifs de quelqu'un qui fait une demande de permis pour éliminer en eau libre des sédiments qui seront dragués à partir d'un chenal dans le même estuaire. Si les deux prélèveront des échantillons pour caractériser les sédiments, leur stratégie d'échantillonnage sera souvent très différente²⁴.

En général, les stations d'échantillonnage devraient être situées de manière à ce que l'échantillonnage soit fiable, rapide et qu'il puisse être répété dans l'avenir sans difficulté. Il est impératif que chaque station d'échantillonnage soit bien indiquée sur une grille d'arpentage, sur une carte, et marquée adéquatement.

Les scientifiques qui participent à la sélection des stations d'échantillonnage devraient posséder au moins des connaissances de base sur la dynamique du fond dans le secteur étudié. Idéalement, la répartition de la grosseur des particules de sédiment devrait être cartographiée avant la sélection des lieux de prélèvement des sédiments. La répartition des sédiments sur le fond d'un lac, d'un cours d'eau ou d'un océan est soumise à des processus à régulation énergétique. Le sable, le gravier et les gros blocs sont les unités sédimentaires que l'on retrouve au fond d'un cours d'eau s'écoulant rapidement. Des sédiments à grains fins (c.-à-d. des limons et de l'argile) peuvent s'accumuler dans les secteurs de faible énergie, comme dans les baies ou à l'intérieur du chenal principal d'un cours d'eau qui présente des méandres. Les dépôts de sédiments qui se trouvent dans des grands lacs, bien qu'ils dépendent beaucoup des caractéristiques des matières d'origine, reflètent les changements de divers processus à régulation énergétique comme l'action des vagues, la circulation des courants, etc.

Une étude des dépôts et de la géochimie des sédiments dans un lac ou dans un étang peut se révéler utile pour évaluer des lieux contaminés. Dans un tel cas, le projet devrait comporter l'établissement d'une carte des sédiments; les stations d'échantillonnage sélectionnées devraient fournir suffisamment d'information pour cartographier les sédiments. Pour

sélectionner des points de prélèvement en vue de l'évaluation de la contamination des sédiments, il faut savoir de quelle manière se répartissent les sédiments pour pouvoir déterminer l'emplacement des stations où les sédiments à grains fins se seront accumulés.

On devrait préparer des cartes des sédiments qui se trouvent sur le fond de la mer, des lacs et des cours d'eau en tenant particulièrement compte de l'érosion, du transport et de l'accumulation. Lors de la planification, l'une des tâches les plus importantes est de choisir judicieusement les points de prélèvement. Il s'agit de maximiser la probabilité de déceler les secteurs présentant les plus fortes concentrations de polluants ou, inversement, de réduire au minimum le coût du prélèvement d'échantillons inappropriés ou la perte que représente le non-prélèvement d'échantillons²⁴.

Le nombre et l'espacement des stations d'échantillonnage des sédiments dépendent aussi de l'envergure du projet et de l'étendue que chaque échantillon doit représenter. En outre, la densité des stations d'échantillonnage nécessaires pour caractériser des sédiments est déterminée par la variabilité ou par des gradients dans les processus qui régissent la répartition du paramètre ou de la propriété du sédiment étudié. Lorsque les sédiments sont relativement homogènes, les stations peuvent être plus largement espacées. Si les paramètres sont hétérogènes, il faudra une grille d'échantillonnage plus dense. Dans le cas des projets portant sur la pollution environnementale de secteurs relativement peu étendus, comme des lieux contaminés, les stations d'échantillonnage des sédiments doivent habituellement être situées beaucoup plus près, en particulier dans les secteurs où des unités de sédiments différentes sont réparties de manière hétérogène et où les sources de contaminants sont nombreuses²⁴.

Dans le cas où il faut des données relatives au transport des sédiments, les points de prélèvement doivent être situés à proximité d'une station de jaugeage, si possible, de sorte que l'on puisse disposer en tout temps d'information exacte sur le débit du cours d'eau. Les points de prélèvement situés immédiatement en amont de confluent devraient être évités car il peut s'y produire un ressac. Dans les cours d'eau trop profonds pour s'assécher complètement, il peut se révéler avantageux d'effectuer le prélèvement sous des ponts ou un système de câbles aériens. Normalement, lorsqu'on effectue l'échantillonnage à partir de ponts, on se place de préférence du côté amont. Si l'on se place du côté aval du pont, la visibilité est limitée et il faut éviter les zones de haute turbulence situées près des piliers qui souvent ne sont pas représentatives des caractéristiques générales de transport des sédiments. De plus, il faut faire attention à l'accumulation de débris ou de déchets sur les piliers qui peut sérieusement perturber le courant et, par conséquent, la répartition des sédi-

ments. Les points de prélèvement devraient être accessibles pendant les crues car le transport des sédiments s'accroît pendant ces périodes. De plus, il est important d'utiliser le même transect pendant tout l'échantillonnage de manière à réduire au minimum la variabilité liée à l'échantillonnage²⁵.

Sélection de l'équipement d'échantillonnage

Il existe deux grands types de sédiments : les sédiments de fond et les sédiments en suspension. De plus, les sédiments de fond contiennent deux zones principales de sédiments qui présentent un intérêt en ce qui concerne les études des contaminants : la couche superficielle ou supérieure (0 à 10 ou 15 cm) et les couches plus profondes. L'échantillonnage de la couche superficielle fournit de l'information sur la répartition horizontale des paramètres ou propriétés intéressantes en ce qui concerne les matières dont le dépôt est le plus récent comme la répartition granulométrique ou la composition géochimique des sédiments. Une colonne de sédiments, comprenant une couche de sédiments superficielle (10 à 15 cm) ainsi que les sédiments se trouvant sous cette couche, est prélevée pour être soumise à l'étude des changements historiques des paramètres ou pour définir les zones de pollution. Le profil « géochimique » typique présente une baisse exponentielle des concentrations de contaminants en fonction de la profondeur des sédiments jusqu'à une concentration « de fond » car de nombreux composés chimiques dont les effets sur l'environnement causent des inquiétudes sont d'origine récente²⁴.

Comme on pourrait s'y attendre, on utilise des dispositifs d'échantillonnage complètement différents pour prélever des couches superficielles de sédiments et des carottes de sédiments. On utilise de même des dispositifs totalement différents pour prélever des sédiments en suspension et des sédiments de fond.

Dans certains cas, les échantillons de sédiments peuvent être perturbés, c.-à-d. que les particules individuelles peuvent être réarrangées les unes par rapport aux autres et il importe peu que le volume et la forme de l'échantillon soit modifiée par rapport aux conditions réelles du dépôt. Toutefois, dans la plupart des cas, il faut prélever des échantillons non perturbés. Par exemple, lorsqu'on cherche à obtenir de l'information au sujet de la composition verticale des dépôts ou de l'information sur la répartition des contaminants à partir d'une certaine profondeur, il faut prélever des carottes d'échantillon non perturbées²⁵.

Les échantillonneurs utilisés pour les sédiments en suspension doivent permettre de prélever un échantillon représentatif du mélange eau-sédiment au point d'échantillonnage ou dans la zone d'échantillonnage,

au moment de l'échantillonnage. Il existe trois grands types d'échantillonneurs :

- échantillonneurs intégrateurs
- échantillonneurs à prélèvement instantané ou ponctuel
- échantillonneurs à pompage

Les échantillonneurs standard pour sédiments en suspension utilisés dans le cas des cours d'eau ne devraient pas être employés pour les lacs, les réservoirs ou autres plans d'eau où l'eau est stationnaire ou presque stationnaire²⁵.

Les carotteuses par gravité et à piston servent à prélever des échantillons non perturbés dans des dépôts d'un cours d'eau, d'un lac, d'un réservoir ou d'un étang. Les échantillonneurs de ce type sont essentiellement des tubes qui sont enfoncés dans le lit du système. Les échantillons sont retenus à l'intérieur du tube de l'échantillonneur lorsque ce dernier est remonté grâce au vide partiel créé au-dessus de l'échantillon ou au moyen d'un dispositif de retenue situé sur l'extrémité inférieure²⁵.

Les échantillonneurs à prélèvement ponctuel sont plus couramment utilisés que les carotteuses pour prélever des dépôts de sédiments car ils sont souvent beaucoup plus légers et, dans certaines circonstances, plus faciles à utiliser. Utilisés de manière adéquate, ce type d'échantillonneur emprisonne une certaine quantité de la matière qui constitue le lit et isole l'échantillon des courants d'eau pendant la remontée jusqu'à la surface de façon à donner un bon échantillon relativement non perturbé²⁵.

Échantillonnage des sédiments du fond

Lorsqu'on échantillonne des sédiments de fond, il est préférable de recueillir des échantillons présentant une teneur élevée en argile et en matière organique plutôt qu'en roche et en sable parce qu'on sait que les polluants sont susceptibles de se trouver dans des matrices de sédiments de fond du premier type³. Évidemment, une telle approche biaise la sélection du point de prélèvement et illustre le cas d'un échantillonnage au jugé appliqué à des sédiments de fond.

Généralement, on prélève les échantillons de sédiments de fond à partir d'un élargissement d'un cours d'eau qui permet le dépôt de sédiments en suspension au fond du cours d'eau. Dans un lac, la situation est habituellement moins critique et les échantillons sont généralement prélevés à partir du point le plus profond du lac, particulièrement lorsque l'étude

visé à déceler des produits chimiques toxiques. Toutefois, pour obtenir une bonne estimation de la variabilité spatiale du paramètre à l'étude dans le cas des sédiments de fond, l'échantillonnage devrait être effectué au plus grand nombre d'endroits possibles dans le lac ou le cours d'eau à l'étude²¹.

De nombreux dispositifs différents ont été conçus et utilisés depuis des années pour obtenir ces types de sédiments dans divers cadres environnementaux. Les échantillonneurs des sédiments des lits sont de trois grands types : 1) échantillonneurs à prélèvement ponctuel, 2) carottiers et 3) dragues. Les carottiers permettent généralement de recueillir des échantillons de la colonne de sédiments et des échantillons superficiels peu perturbés; les échantillonneurs à prélèvement ponctuel permettent de recueillir de gros échantillons superficiels; les dragues permettent de recueillir des échantillons encore plus gros, bien mélangés et prélevés près de la surface. Habituellement, les échantillons dragués sont considérés comme donnant des qualitatifs car ils ne permettent pas de contrôler adéquatement le point de prélèvement ni la profondeur du prélèvement dans la colonne de sédiment²⁶.

Les sédiments se trouvant à la surface du lit peuvent très bien illustrer de manière synoptique la répartition spatiale des polluants. Généralement, l'étude de ces sédiments comporte un échantillonnage aléatoire sur une zone étendue avec des sédiments prélevés dans des petits cours d'eau localisés²⁶.

Dans le cas des cours d'eau peu profonds qui peuvent s'assécher, les échantillons sont habituellement prélevés à la main; dans le cas des autres cours d'eau, des étangs ou des lacs, on prélève généralement les échantillons avec une sorte d'échantillonneur à prélèvement ponctuel. Il existe de nombreux dispositifs de prélèvement en vrac, de conception différente, qui présentent des avantages et des inconvénients selon la nature des sédiments à prélever (p. ex. grossiers ou fins), la profondeur de l'eau, la quantité (masse) de sédiments requis, l'étendue de la zone à échantillonner, les conditions d'énergie locales (p. ex. échantillonnage dans un cours d'eau rapide par rapport à l'échantillonnage dans un lac relativement tranquille), la plate-forme d'échantillonnage (p. ex. prélèvement effectué à partir d'un bateau ou à partir d'une grue ou d'un treuil), etc. Généralement, la sélection du type d'échantillonneur à prélèvement ponctuel pour recueillir un échantillon dans lequel on recherchera des éléments traces dépend de quatre critères : a) degré de perturbation physique pendant l'échantillonnage, particulièrement lors de la descente du dispositif (en raison de « l'onde de choc amont ou de l'onde de pression » créée par le dispositif qui peut disperser des sédiments à grains fins ou des floccs à l'interface sédiments-eau); b) perte de matière, particulièrement des sédiments à grains fins, pendant

la récupération de l'échantillonneur à travers la colonne d'eau (« lavage »); c) efficacité de l'échantillonneur à prélèvement en vrac pour le prélèvement de sédiments de texture diverse (p. ex. granulométrie, degré d'induration), et enfin d) potentiel de contamination des échantillons²⁶.

En général, les carottiers ne sont pas utilisés dans le cas d'études basées sur des échantillons de sédiments superficiels, particulièrement dans les milieux aquatiques peu profonds, pouvant s'assécher. En effet, la plupart des carottiers présentent un gros inconvénient, celui d'échantillonner une très faible portion du lit. C'est pourquoi il faut habituellement bien davantage de carottes que d'échantillons ponctuels pour obtenir un échantillon de sédiments de fond adéquat²⁶.

Lorsqu'on cherche à obtenir des échantillons de sédiments superficiels, il faut surtout tenter d'obtenir un échantillon représentatif. La limite de confiance dépend du nombre d'échantillons à prélever dans un secteur donné, de la manière dont les données seront utilisées et du degré de détail géochimique requis. Compte tenu de tous ces facteurs, quel que soit le degré de confiance requis, il est invariablement préférable de recueillir plusieurs sous-échantillons en vue d'obtenir un échantillon composite final plutôt que de prélever arbitrairement un échantillon isolé unique que l'on supposera représentatif du lieu échantillonné²⁶.

Pour l'échantillonnage vertical d'une colonne de sédiments, on fait invariablement appel à un dispositif de carottage. Il en existe trois grandes catégories : 1) carottiers à gravité, 2) carottiers à piston et 3) vibro-carottiers. Un grand nombre des critères qui s'appliquent à la sélection d'un échantillonneur pour prélèvement ponctuel s'appliquent également à la sélection d'un dispositif de carottage. La longueur de la colonne de sédiment à carotter est aussi un critère. Pour sélectionner les échantillons, on fractionne toujours les carottes, particulièrement lorsque les diverses sections d'une carotte présentent des différences physiques évidentes (p. ex., de texture ou de couleur)²⁶.

Les carottiers à gravité, comme leur nom l'indique, emploient la force exercée par la gravité pour pénétrer dans la colonne de sédiment et recueillir un échantillon. Généralement, plus le carottier est lourd, plus la pénétration est profonde. Avec ces dispositifs, il faut également que l'eau soit peu profonde si l'on veut qu'ils atteignent une vitesse suffisante pour obtenir une pénétration maximale. Dans une certaine mesure, la masse requise peut être compensée par l'épaisseur du carottier (plus il est mince, plus faible est la résistance à la pénétration) et par une réduction de la résistance opposée par l'eau à la vitesse de descente (les carottiers de plus gros diamètre produisent moins de résis-

tance; de plus, le type de clapet sur le dessus, qui doit normalement empêcher la perte d'échantillon pendant la récupération, peut influencer sur le degré de résistance opposé à l'eau). Les carottiers « à boîte » et les « Kastenlots » sont des types particuliers de carottiers à « gravité » qu'il n'est pas nécessaire de descendre rapidement pour les faire pénétrer profondément dans une colonne de sédiments. Toutefois, ces deux dispositifs sont habituellement très lourds. Les carottiers « à boîte » permettent de ramasser une section de la colonne de sédiment en actionnant une série de ressorts une fois que le dispositif a atteint le lit de sédiment. Les Kastenlots sont extrêmement lourds et munis de tubes larges mais dont la paroi est constituée d'un matériau extrêmement mince mais très rigide. Ces dispositifs sont lentement descendus jusqu'au lit de sédiment et peuvent ensuite pénétrer très profondément car leur masse se combine à l'absence de friction résultant de la minceur de la paroi du tube. Les carottiers à gravité typiques n'ont pas plus de 2 m de longueur, mais des carottes Kastenlot allant jusqu'à 6 m ont déjà été récupérées²⁶.

Les carottiers à piston servent à prélever de longues carottes dans des sédiments relativement mous. Ils sont habituellement très lourds et montés de telle façon que le piston, qui est inséré à l'intérieur, s'arrête à l'interface sédiment-eau pendant que le tube carottier continue à pénétrer dans la colonne de sédiment. Le piston crée un vide qui réduit la friction s'opposant à la pénétration du tube. Dans des conditions favorables, des carottes de plus de 30 m de longueur ont pu être prélevées²⁶.

Normalement, pour obtenir de longues carottes de sédiments assez durcis, on utilise un vibro-carottier. Ce type de dispositif peut fonctionner à l'électricité ou à l'air comprimé. L'échantillonnage des sédiments se fait au moyen de tubes à paroi mince animés de vibrations qui tendent à « fluidiser » les sédiments pour faciliter la pénétration. Les carottes ainsi prélevées ont tendance à être plus perturbées que dans le cas des carottiers à piston. La longueur de la « vibro-carotte » dépend de la grosseur du système utilisé, mais en général elle ne dépasse pas 12 m²⁶.

Échantillonnage des sédiments en suspension

Toute étude visant à évaluer le transport des polluants et à calculer les flux de polluants doit comporter l'échantillonnage et l'analyse des sédiments en suspension. En outre, les sédiments en suspension, avec les échantillons dissous échantillonnés et analysés, peuvent représenter la seule source d'information pour déterminer des changements temporels à court terme de la qualité de l'eau. Le transport des sédiments en suspension est étroitement lié à des caractéristiques hydrologiques et géomorphologiques. En règle

générale, si l'on dispose de suffisamment de matière, au fur et à mesure que le rejet fluvial ou la vitesse augmentent, les concentrations de sédiments en suspension augmentent aussi²⁶.

Il existe trois grandes catégories d'échantillonneurs pour les sédiments en suspension : 1) les échantillonneurs intégrateurs qui accumulent un mélange d'eau-sédiments avec le temps; 2) les échantillonneurs à prélèvement instantané qui piègent un volume d'eau entière lorsque les extrémités d'une chambre à écoulement continu sont fermées et 3) les échantillonneurs à pompage qui prélèvent un échantillon d'eau entière par pompage. On préfère habituellement les échantillonneurs intégrateurs parce qu'ils semblent fournir les échantillons transversaux fluviaux les plus représentatifs²⁶.

La plupart des appareils et des méthodes d'échantillonnage sont conçus de manière à obtenir un échantillon représentatif « instantané ». Toutefois, tout indique que des changements temporels de la concentration des sédiments en suspension et de leur répartition transversale peuvent être très importants, ce qui implique que le prélèvement des échantillons devrait être étalé sur une longue période pour être vraiment représentatif (p. ex. pendant 8 à 10 heures). Malheureusement, il n'existe pas un dispositif ni une technique d'échantillonnage unique qui permette d'obtenir simultanément la variabilité transversale (spatiale) et la variabilité temporelle. C'est à l'utilisateur de décider quelle variable est plus importante dans le cas d'une étude donnée et de sélectionner l'échantillonneur et la technique en conséquence²⁶.

Conservation et entreposage des échantillons

En général, la conservation et l'entreposage des sédiments se font de la même façon que dans le cas des sols. Les méthodes de manutention et de conservation des échantillons de sédiments dépendent des analyses spécifiques nécessaires et de la provenance des échantillons (c.-à-d. s'il s'agit de sédiments en suspension ou déposés). Les échantillons qui seront soumis au dosage des métaux traces doivent faire l'objet de précautions spéciales pour éviter la contamination; ils doivent également être soumis à un traitement de conservation²⁵. Les bouteilles à échantillons devraient toujours être préalablement nettoyées et lavées à fond, séchées et fermées hermétiquement avant d'être transportées jusqu'au lieu du prélèvement.

Les échantillons de sédiments devraient être filtrés le plus rapidement possible après le prélèvement. Le filtrat peut alors être utilisé pour mesurer les constituants dissous. Pour la conservation, on fait habituellement appel à la réfrigération (pour les composés organiques) et à l'acidification (pour les métaux). La

difficulté d'obtenir des échantillons de sédiment suffisamment gros pour préparer le nombre de sous-échantillons nécessaires aux différentes analyses, ce qui limite souvent les analyses de sédiments en suspension. Il peut donc se révéler nécessaire de préparer un échantillon composite constitué d'un grand nombre d'échantillons représentatifs²⁵.

Les échantillons de sédiments de fond destinés à l'analyse granulométrique de routine peuvent être transportés et entreposés sans réfrigération. Les échantillons destinés à la plupart des autres types d'analyse doivent être réfrigérés (composés organiques) et acidifiés (métaux). La congélation n'est pas utilisée habituellement parce qu'elle peut causer des changements physico-chimiques, fragmenter la structure des particules de sédiments et modifier la représentativité de l'échantillon.

ÉCHANTILLONNAGE DE L'EAU

On peut échantillonner de nombreux types d'eau différents, mais sauf pour ce qui est de l'équipement d'échantillonnage lui-même, la plupart des échantillons sont traités de la même façon après leur prélèvement. Dans le cas des eaux souterraines, le forage d'un puits et les contaminants que contiennent les matériaux de construction du puits sont considérés comme faisant partie de l'équipement d'échantillonnage global et ils sont traités dans la partie qui porte particulièrement sur les eaux souterraines. Parmi les types d'eaux qui peuvent être couramment échantillonnées sur des lieux contaminés, on compte les suivantes : eaux superficielles (cours d'eau, lacs, lacs artificiels, eaux de ruissellement, etc.), les eaux souterraines et les eaux de source, les eaux usées (eaux de drainage des mines, eaux de lixiviation des décharges, effluents industriels, etc.) et la glace. Parmi les autres types d'eau qui peuvent être échantillonnées mais qui ne le sont pour ainsi dire jamais, on compte les suivantes : eaux salées, eaux estuariennes, saumures, eaux provenant des précipitations et de la condensation atmosphérique (pluie, neige, brouillard et rosée), eaux de traitement, eaux potables (de boisson), eaux provenant de la fonte des glaces, vapeur, eau pour injection souterraine et eaux rejetées y compris les matières qu'elles contiennent. L'échantillonnage de ces dernières sources d'eau ne sera pas traité puisqu'il nécessite un équipement spécial probablement inutile dans le cas des sources d'eau que l'on retrouve dans la plupart des lieux contaminés.

Problèmes particuliers dans l'échantillonnage de l'eau

Les eaux sont habituellement très hétérogènes, que ce soit au point de vue spatial ou temporel, ce qui

rend difficile l'obtention d'échantillons vraiment représentatifs. Les solides dont la densité apparente est seulement légèrement supérieure à celle de l'eau sont habituellement inorganiques. Ils resteront en suspension dans le courant, mais ils formeront aussi des strates dans les chenaux s'écoulant librement. Les huiles et les solides plus légers que l'eau (qui sont habituellement organiques) flotteront à la surface ou près de la surface. Certains liquides comme les composés organiques halogénés sont plus lourds que l'eau et couleront au fond⁴. La composition chimique des lacs et des étangs peut aussi varier beaucoup selon la saison. La composition des eaux en mouvement comme celle des cours d'eau dépend du débit. Elle peut aussi varier avec la profondeur.

La stratification est commune dans certains plans d'eau. Dans les lacs dont la profondeur est inférieure à environ cinq mètres, l'eau est habituellement mélangée sous l'action du vent et il n'y a donc pas de stratification chimique ou thermique prolongée; toutefois une telle stratification peut se produire dans des lacs plus profonds²⁸. Les cours d'eau peu profonds qui s'écoulent rapidement ne présentent généralement pas de stratification chimique ou thermique, alors que les cours d'eau profonds peuvent présenter une stratification chimique accompagnée ou non de stratification thermique. La stratification peut aussi exister au point de confluence de deux cours d'eau, par exemple au point de rejet d'un effluent dans un cours d'eau.

La stratification cause aussi un problème dans le cas de l'échantillonnage des océans; diverses espèces peuvent être stratifiées à différentes profondeurs. En outre, la composition des eaux se trouvant près du littoral est habituellement très différente de celle des eaux qui en sont éloignées. L'échantillonnage estuarien est même encore plus complexe parce que les différentes couches se déplacent inégalement dans les cours d'eau.

La contamination des échantillons d'eau pose toujours un problème qui va en s'accroissant au fur et à mesure que la concentration des substances recherchées diminue. Dans une certaine mesure, les sources de contamination peuvent dépendre du plan d'eau échantillonné. Par exemple, dans le cas de la surveillance des eaux souterraines, la contamination due aux matériaux de construction des puits peut se révéler élevée, ce qui donne aux blancs un rôle très important. Il existe toutefois de nombreuses sources de contamination potentielle communes à tous les échantillons d'eau.

La sensibilité des eaux souterraines à l'égard de la contamination dépend de la profondeur de l'eau, de la vitesse de réapprovisionnement, de la composition du sol, de la topographie (pente) ainsi que d'autres

paramètres comme la volatilité et la persistance des constituants à doser. Pour planifier des stratégies d'échantillonnage des eaux souterraines, il est nécessaire de connaître les caractéristiques physiques et chimiques de l'aquifère (mais ce n'est presque jamais le cas). Il est particulièrement difficile d'obtenir des échantillons représentatifs dans le cas des eaux souterraines⁴.

Examen de l'information relative au lieu et visite de reconnaissance

Il est recommandé d'examiner l'information dont on dispose au sujet du lieu pour déceler les sources possibles de contamination de l'eau de la même manière que dans le cas des sols et des sédiments. Plus on peut recueillir d'information sur les antécédents du lieu, meilleure sera la planification des programmes d'échantillonnage et d'analyse.

De plus, comme on l'a vu dans les sections qui précèdent, une visite préliminaire du lieu permettra d'inspecter les points de prélèvement éventuels, ce qui facilitera de beaucoup la planification de l'échantillonnage. On peut souvent éviter des surprises et prévoir l'équipement spécial d'échantillonnage ou de sécurité nécessaire pour surmonter des barrières physiques inattendues en organisant adéquatement une visite avant d'entreprendre l'échantillonnage.

Méthodes d'échantillonnage représentatif

Pour prélever des échantillons d'eau représentatifs, on applique les principes généraux suivants¹⁴ :

- Ne pas inclure les grosses particules non homogènes comme les feuilles et les débris dans l'échantillon.
- Dans les eaux en mouvement, placer l'appareillage servant au prélèvement du côté amont afin d'éviter toute contamination. Lorsque la personne qui effectue le prélèvement se place en amont d'un pont, elle peut voir arriver des matières flottantes et éviter ainsi la contamination des échantillons.
- Prélever un volume suffisant pour effectuer plusieurs analyses ainsi que des tests de contrôle de la qualité. S'il n'est pas spécifié, le volume minimal requis est égal à la somme des volumes nécessaires à l'analyse de tous les paramètres à étudier.

Pour prélever des échantillons d'eau représentatifs, on fait appel à divers dispositifs, selon la station, le milieu à échantillonner et la liste des substances

recherchées. Le choix du type d'échantillonneur doit être basé sur la liste des substances recherchées pour éviter la contamination des échantillons. En plus d'être spécifique des substances recherchées et de la station, l'équipement d'échantillonnage doit aussi fournir des volumes adéquats d'échantillon et convenir à une large gamme de conditions environnementales²¹. Des directives spéciales, présentées plus loin, s'appliquent à l'obtention d'échantillons représentatifs à partir des eaux souterraines et des cours d'eau. D'autres directives spéciales s'appliquent à l'échantillonnage de tous les types d'eaux superficielles dans des conditions hivernales.

Prélèvement d'échantillons d'eau représentatifs dans les cours d'eau

Dans le cas de la détermination de la qualité de l'eau sur une partie homogène d'un cours d'eau, le prélèvement d'échantillons intégrés en fonction de la profondeur sur une seule verticale peut se révéler adéquat. Dans le cas des petits cours d'eau, il suffit habituellement de prélever un échantillon ponctuel en plein milieu¹⁴. Si l'on choisit un point fixe de prélèvement, celui-ci doit être situé à environ 60 % de la profondeur du cours d'eau, dans la zone de turbulence maximale et la vitesse de prélèvement devrait être égale ou supérieure à la vitesse moyenne de l'eau²⁷.

Dans le cas d'un secteur non homogène d'un cours d'eau, il est nécessaire d'échantillonner la section transversale du chenal en un nombre spécifié de points et de profondeurs. Le nombre et le type d'échantillons prélevés dépendra de la largeur, de la profondeur, du rejet, de la quantité de sédiments en suspension transportés et de la vie aquatique présente. Généralement, plus le nombre de points échantillonnés transversalement est élevé, plus l'échantillon composite sera représentatif. Trois à cinq points de prélèvement alignés verticalement suffisent habituellement et il en faut encore moins dans le cas des cours d'eau étroits et peu profonds¹⁴.

Voici certaines considérations pratiques concernant l'emplacement et la saison à choisir de préférence pour échantillonner des eaux superficielles¹⁴ :

Méthodes d'échantillonnage à partir d'un pont, d'un mur, d'un bateau ou d'un avion

- Attacher suffisamment de corde pour permettre à l'échantillonneur d'atteindre la profondeur maximale requise. L'autre extrémité de la corde doit être fixée à une structure permanente du pont, du bateau ou de l'avion.

- S'assurer que toutes les lignes auxquelles sont suspendus les échantillonneurs restent en position verticale de manière à permettre d'estimer avec exactitude la profondeur de l'échantillon. Selon le type d'échantillonneur utilisé, on peut ajouter des poids; plus la vitesse de l'eau est élevée, plus le poids utilisé doit être lourd.
- Lorsque l'échantillonnage est effectué à partir d'un bateau, prélever l'échantillon du côté amont; si l'échantillonnage se fait à partir d'un hydravion, il faut prélever l'échantillon en amont et à l'extérieur des flotteurs de manière à réduire au minimum la contamination qui pourrait être causée par les fuites d'huile à moteur.
- Lors d'un échantillonnage, il est important de ne pas laisser la bouteille qui sert au prélèvement toucher le fond du cours d'eau ou du lac pour éviter la contamination causée par les sédiments remués; pour éviter une telle contamination, déterminer au préalable la profondeur de l'eau.
- Rincer l'échantillonneur trois ou quatre fois avec de l'eau à échantillonner à moins que la bouteille ne contienne un agent de conservation ou à moins qu'elle ne soit stérile.

Méthodes d'échantillonnage à partir du littoral, des berges et des quais

- On utilise souvent un fer pour prélever des échantillons d'eau à partir d'un littoral, de berges et de quais.
- Introduire une bouteille propre ouverte dans le support en métal et s'assurer que la bague est bien fixée dans le support au moyen d'un anneau en spire ou d'une tige appropriée. Attacher une corde de longueur suffisante au support pour permettre d'effectuer l'échantillonnage aux profondeurs souhaitées. Attacher l'autre extrémité de la corde à une structure permanente sur la rive, le quai, etc. Ajouter des poids au besoin, en fonction de la vitesse du cours d'eau.
- Lancer au loin la bouteille avec le support dans le cours d'eau. Dans le cas des cours d'eau très peu profonds (environ 0,5 m), l'échantillon devrait être prélevé manuellement, si nécessaire en marchant dans le cours d'eau et en faisant face à l'amont en s'assurant de ne pas contaminer l'échantillon avec des sédiments, des débris et d'autres matières flottantes.

- Retirer rapidement la bouteille et le support pour empêcher la bouteille de toucher le fond du cours d'eau ou de s'y accrocher.
- Rincer la bouteille à échantillon trois ou quatre fois avec l'eau recueillie de la manière indiquée ci-haut. Il est important de bien rincer la bouteille à échantillon avec de l'eau avant de prélever l'échantillon à moins que l'on ait ajouté de l'agent de conservation à la bouteille à échantillon avant le prélèvement ou que la bouteille soit stérile.

Prélèvement d'échantillons de glace représentatifs

Pour obtenir des échantillons représentatifs de glace et de neige en hiver, il faut aussi prendre certaines précautions spéciales¹⁴ :

- Nettoyer la neige recouvrant la surface de glace pour préparer une surface de travail appropriée.
- Des tarières à moteur à essence sont souvent utilisées pour forer des trous. Prendre des précautions supplémentaires pour éviter la contamination par l'essence, l'huile et les gaz d'échappement produits par l'équipement d'échantillonnage.
- Sauf dans le cas des cours d'eau peu profonds, il ne faut pas prélever des échantillons à l'intérieur du trou dans la glace; il faut plutôt prélever un échantillon intégré en fonction de la profondeur sous la couverture de glace.
- Le trou dans la glace doit être débarrassé des débris et des copeaux de glace au moyen d'une époussette ou de tout autre dispositif permettant d'éliminer la glace à moitié fondue.

Les mesures sur le terrain ne sont généralement pas effectuées sur la glace, mais plutôt au chaud dans un véhicule car les compteurs ne fonctionnent pas bien en présence de températures très froides. Employer une boîte isolée et user de prudence pour éviter que les échantillons gèlent.

Lorsqu'on cherche à prélever des échantillons de glace représentatifs, l'emplacement des dispositifs de prélèvement est particulièrement important. La composition chimique de la glace reflète la composition chimique de l'eau superficielle et la vitesse à laquelle cette eau se transforme en glace. La poussière et le plancton piégés contribuent à faire augmenter les concentrations de métaux comme le fer, le titane et le molybdène. De plus, dans la glace, la concentration de silicium, d'aluminium, de phosphore, de baryum, de

strontium et de manganèse (et probablement celle des contaminants organiques) peut être liée à la profondeur. Par conséquent, si l'on souhaite obtenir des données géochimiques (spatiales), il suffit de constituer un échantillon composite à partir de portions prélevées à plusieurs endroits, mais si l'on cherche à obtenir des données sur la composition de l'eau en fonction du contact avec de la glace, alors il faut échantillonner la glace dans une série de strates²⁸.

Des problèmes particuliers de contrôle de la qualité se posent également dans le cas d'un échantillonnage à effectuer en hiver car l'état de la glace et les basses températures peuvent influencer sur les protocoles d'échantillonnage. Par exemple, si la glace est très lourde à un endroit, il peut se révéler nécessaire d'utiliser des tarières à glace électriques qui risquent de contaminer les échantillons qui seront soumis au dosage des produits chimiques organiques avec des métaux lourds, de l'essence et des huiles. De plus, pendant les périodes de fonte, on trouve souvent une couche d'eau fondue sous la glace et cette eau n'est pas représentative de la chimie hydrique du système. Il faut donc s'assurer que les échantillons sont prélevés à partir d'une strate qui se trouve sous l'interface glace-eau²¹.

La mesure sur le terrain des variables générales que sont le pH et la conductivité spécifique (tableau 1) pendant l'hiver doit être scrutée à fond, puisque certains des compteurs ne fonctionnent pas bien en présence de températures froides. Par exemple, les conductimètres peuvent fournir des résultats erronés (qui sont le plus souvent anormalement faibles) si de la glace fondue ou de la glace s'accumule autour du thermistor ou de la cuve de conductivité²¹.

La manutention des échantillons en hiver pose un autre problème. Il est essentiel de ne pas laisser les échantillons d'eau geler avant l'analyse. Ceci est particulièrement important dans le cas des échantillons présentant une concentration élevée de matière organique car la congélation et la fonte subséquente peuvent entraîner la floculation des composés organiques dissous ou colloïdaux. Il faut donc travailler à partir d'un véhicule chauffé comme un laboratoire mobile pendant les mois d'hiver²¹.

Prélèvement d'échantillons d'eaux souterraines représentatifs

Pour prélever des échantillons représentatifs des eaux souterraines, il faut considérer des facteurs temporels comme l'époque de l'année où sera effectué l'échantillonnage, avant ou après la saison pluvieuse, etc. ou après l'utilisation intense de produits chimiques agricoles. Lors de la construction et de l'utilisation des puits de surveillance, il faut éviter le plus possible de

perturber l'eau échantillonnée. Il faut s'assurer pendant le forage de ne pas causer de contamination croisée des aquifères avec du sol meuble de surface risquant d'être recouvert de produits chimiques agricoles ou industriels. La construction des puits et les matériaux employés pour ces constructions peuvent avoir une grande influence sur la composition chimique des échantillons. Les blancs sont donc particulièrement importants⁴.

En purgeant les puits avant le prélèvement, on élimine l'eau stagnante. La méthode employée pour la purge et la vitesse de purge, l'intervalle entre la purge et l'échantillonnage et l'échantillonnage lui-même dépendront du diamètre, de la profondeur et de la vitesse de réapprovisionnement du puits. Chaque puits devrait être soumis à un essai de puits, de pression ou de pompage visant à déterminer la conductivité hydraulique de la formation et à estimer l'étendue et le degré de purge avant l'échantillonnage²⁹. Le volume standard de la purge permet d'obtenir une concentration stabilisée du paramètre étudié. Le volume de purge varie habituellement de 3 à 10 volumes de puits. Parfois des changements de pH, de température ou de conductance peuvent être surveillés dans des échantillons consécutifs pour déterminer dans quel cas un échantillon est représentatif, c.-à-d. dans quel cas les valeurs obtenues avec des substituts ne varient plus⁴.

Il faut bien choisir les matériaux destinés à la construction du puits. La colle servant à réunir les tuyaux en poly (chlorure de vinyle) peut être entraînée dans les échantillons prélevés à l'intérieur des puits; pour éviter ce problème, on peut utiliser des tuyaux filetés. L'équipement destiné aux puits de surveillance devrait être en acier inoxydable ou en d'autres matières inertes^{30, 31}.

Les dispositifs de prélèvement et les contenants à échantillons sont toujours des sources probables de contamination. Il faut donc aussi éviter la contamination des échantillons par le dispositif de prélèvement. La lixiviation des contaminants à partir des dispositifs de prélèvement et des contenants est très complexe et elle doit être sérieusement prise en compte. Le tableau 11 illustre les types de contaminants provenant des matériaux utilisés dans la fabrication des dispositifs de prélèvement et dans la construction des puits de surveillance. De plus, l'étain et le plomb sont des contaminants qu'on retrouve couramment dans l'eau transportée à travers des tuyaux soudés. L'eau riche en calcium a tendance à extraire le plomb de préférence, mais l'étain est éliminé en faible quantité pendant de nombreuses années²⁶.

Les protocoles d'échantillonnage recommandent souvent que les échantillons destinés au dosage des métaux dans l'eau des puits de surveillance des eaux

souterraines soient filtrés sous pression avant d'être soumis à un traitement de conservation, puis à l'analyse. Les échantillons prélevés en vue du dosage des métaux sont habituellement acidifiés; l'acidification d'échantillons non filtrés peut entraîner la dissolution des minéraux à partir des argiles en suspension. On ne filtre toutefois jamais les échantillons destinés au dosage de composés organiques⁴.

Comme on l'a vu ci-haut, les blancs servent à évaluer la contamination. Dans le cas des échantillons d'eaux souterraines, il est recommandé de préparer des blancs pour l'équipement, pour le prélèvement sur le terrain et des blancs pour évaluer les concentrations de fond. Pour sélectionner les blancs, il faut prendre en considération toutes les sources éventuelles de contamination dans le cas d'une situation donnée.

Par ailleurs, la sorption des substances recherchées pose aussi fréquemment un problème. Le PVC et les plastiques autres que le Teflon® ont tendance à sorber des composés organiques et à libérer par lixiviation des plastifiants et d'autres produits chimiques employés dans leur fabrication. En outre, certains pesticides et composés halogénés s'adsorbent fortement au verre. Lorsqu'on cherche à doser ces substances dans les échantillons d'eau, il est important de ne pas rincer auparavant la bouteille à échantillon en verre avec de l'échantillon avant le prélèvement. Il est tout aussi important, au laboratoire, de rincer les contenants à échantillon avec des portions de solvant d'extraction une fois que l'échantillon d'eau a été versé quantitativement dans l'appareil d'extraction.

La tuyauterie utilisée pour les dispositifs d'échantillonnage automatique joue un rôle important; la disparition dans l'eau des chaînes carbonées halogénées dépend davantage du matériau dont est constitué le tuyau que du diamètre de la tuyauterie (surface). Toutefois, si le débit est constant, des pertes sont plus susceptibles de se produire si le diamètre de la tuyauterie augmente. Les thermoplastiques (p. ex. le polypropylène) semblent sorber efficacement un grand nombre des composés organiques que l'on cherche à doser. Il faut donc éviter de choisir des dispositifs d'échantillonnage qui en sont constitués²⁸.

Le zinc, le fer, l'antimoine et le cuivre que contiendrait le PVC peuvent être entraînés par lixiviation dans les échantillons d'eau. Le polyéthylène contiendrait aussi de l'antimoine qui pourrait être entraîné par lixiviation dans l'eau²⁸. Le PVC flexible et les plastiques autres que le Teflon® renferment habituellement des esters de phtalate qui peuvent aussi être entraînés par lixiviation dans les échantillons d'eau³⁰. Les esters de phtalate perturbent la sensibilité des appareils en masquant d'autres contaminants.

Tableau 11. Contaminants pouvant provenir des dispositifs d'échantillonnage et des parois des puits

Matériau	Contaminants avant nettoyage à la vapeur
PVC rigide à joints filetés	Chloroforme PVC rigide à joints collés Méthyléthylcétone, toluène, acétone, chlorure de méthylène, benzène, composés organiques de l'étain, tétrahydrofurane, acétate d'éthyle, cyclohexanone, chlorure de vinyle
Tuyauterie en Teflon® flexible ou rigide	Non décelable
Tuyauterie flexible en polypropylène	Non décelable
Tuyauterie flexible en plastique de PVC	Esters phtaliques et autres plastifiants
Tuyaux soudés	Étain et plomb
Contenants en acier inoxydable	Chrome, fer, nickel et molybdène
Contenants en verre	Bore et silice

La sorption des métaux, en faible concentration, sur les parois du contenant dépend de l'espèce métallique présente, de sa concentration, du pH, du temps de contact, de la composition de l'échantillon et du contenant, de la présence de carbone organique dissous et d'agents complexants. On évite habituellement ce problème en acidifiant les échantillons contenant des métaux²⁸.

Des variations dans la perméabilité d'une nappe aquifère peuvent influencer sur la représentativité des échantillons d'eaux souterraines. Si les puits présentent des taux de récupération variables, on obtiendra pour les substances recherchées des concentrations variables. Des gradients verticaux de courant d'une strate perméable à une autre au sein d'une nappe aquifère peut produire des échantillons provenant de zones multiples à l'intérieur d'un seul puits³⁰.

Sélection des points de prélèvement

Il est de la plus haute importance de choisir des techniques d'échantillonnage appropriées et de faire appel à son jugement pour obtenir des échantillons d'eau représentatifs. Sur le terrain, il peut se présenter des situations diverses qui exigent différentes techniques d'échantillonnage. Par exemple, avec de l'eau

peu profonde, on n'utilise pas le même appareillage que dans le cas d'une eau profonde. Les techniciens qui travaillent sur le terrain doivent être équipés pour faire face à ces situations. De plus, il faut tenir compte des considérations susmentionnées et prendre les précautions indiquées en présence de glace et de neige¹⁴.

Cours d'eau

Comme les caractéristiques fluviales d'une station d'échantillonnage peuvent changer avec la saison, les débits annuels maximal et minimal ainsi que l'accessibilité tout au long de l'année doivent être pris en compte lorsqu'on établit une station d'échantillonnage sur un cours d'eau. Lors de la visite d'une station d'échantillonnage existante ou lorsqu'on établit un nouveau lieu, la personne chargée des recherches devrait se munir de divers dispositifs d'échantillonnage afin d'être préparée à toute éventualité¹⁴.

Certains des facteurs clés qui interviennent dans le choix de l'emplacement des stations d'échantillonnage des cours d'eau sont les suivants :

- accès aux points de prélèvement souhaités
- entrée et mélange des déchets et des tributaires

- vitesse du courant en fonction du parcours de l'eau
- changements marqués des caractéristiques du chenal du cours d'eau
- types de lit, profondeur et turbulence dans le cours d'eau
- structures artificielles et physiques comme des barrages, des déversoirs et des musoirs

Lorsque la qualité de l'eau varie en fonction du temps, les échantillons de cours d'eau doivent être prélevés à la bonne fréquence et au bon moment de la journée pour que les résultats soient représentatifs des variations²¹.

Il est parfois difficile d'avoir accès à des stations d'échantillonnage qui s'étendent à travers un cours d'eau. Il n'est donc pas rare de prélever des échantillons d'eau ou de sédiments à partir de ponts. Le principal point de prélèvement doit généralement se trouver au milieu du pont, d'autres points de prélèvement étant choisis à proximité lorsqu'on s'attend à des discontinuités spatiales.

Même si le prélèvement effectué à partir d'un pont présente des avantages évidents, il présente également des risques de contamination. La plupart de ces constructions sont faites de métal, de béton ou de bois créosoté; il faut donc s'assurer d'éviter, respectivement la contamination par les métaux lourds, par des ions importants et par des composés organiques. En outre, ces constructions supportent souvent une circulation intense et les échantillons risquent d'être contaminés par des composés organiques, par des métaux lourds (p. ex. des combustibles au plomb) et par le sel épandu sur les routes²¹.

Pour éviter la contamination des échantillons prélevés à partir d'un pont, tous les prélèvements devraient être effectués du côté amont du pont. Dans le cas des ponts en béton, il faut s'assurer que le frottement de la corde qui sert à faire descendre ou à faire remonter l'échantillon ne crée pas de poussière de béton²¹.

Parfois des échantillons de cours d'eau doivent être prélevés à partir du bord de l'eau, ce qui donne aussi lieu à des problèmes de contrôle de la qualité. Avant d'établir de telles stations, il peut se révéler nécessaire d'effectuer un échantillonnage transversal pour s'assurer que les échantillons littoraux sont représentatifs des conditions globales de qualité. Si le technicien chargé du prélèvement doit entrer dans l'eau, il doit prélever l'échantillon en amont de sa position pour

éviter la contamination causée par des sédiments remis en suspension²¹.

Eaux souterraines

Il est préférable d'effectuer l'échantillonnage des eaux souterraines et des puits dans les puits municipaux et domestiques, si possible en amont de toute opération d'épuration ou de traitement. De cette manière, on déterminera plus exactement quels sont les contaminants présents dans l'aquifère. La chloration, les filtres, les adoucisseurs et autres traitements comme l'addition de fer, d'acide, de potasse, etc., peuvent causer une modification chimique ou une adsorption physique des substances recherchées. De plus, tout renseignement sur l'utilisation de produits chimiques à l'intérieur ou à proximité des puits peut être précieux. Par exemple, on sait que certains propriétaires de puits domestiques ont cherché à désinfecter leurs puits avec du javellisant⁴.

Les puits situés sur des lieux contaminés devraient être forés au-dessus et au-dessous de l'endroit que l'on soupçonne d'être contaminé. Une grille analogue à celle qui sert à échantillonner les sols peut aussi être employée pour rassembler des échantillons géostatistiques à un endroit. On trouvera plus de détails sur l'échantillonnage des eaux souterraines dans le Handbook on Subsurface Assessment du Programme national d'assainissement des lieux contaminés³¹.

Lacs

L'échantillonnage de l'eau des lacs présente souvent moins de variance temporelle (mais plus de variance spatiale) que l'échantillonnage des cours d'eau. Cette observation explique que l'on choisisse de préférence des lacs dans le cas des évaluations de tendances à long terme puisque les coûts de la surveillance sont potentiellement réduits. En règle générale, dans le cas des lacs, les stations d'échantillonnage des eaux et des sédiments lacustres devraient être situées près du centre et à la plus grande profondeur pour éviter les effets dus aux rives. La profondeur du lac devrait être d'au moins dix mètres pour que les conditions thermiques soient stables et les lacs dystrophes ou marécageux devraient être évités. Les lacs alimentés par des bras importants devraient aussi être évités en raison de la dominance possible des caractéristiques du cours d'eau.

Les lacs d'amont peuvent être touchés par les retombées atmosphériques; les stations d'échantillonnage devraient donc être situées sur les sites les plus élevés du bassin, loin des terres agricoles et des zones urbaines pour éviter les effets locaux²¹.

Les échantillons des lacs sont souvent prélevés à partir de stations qu'il faut atteindre avec des bateaux en aluminium, des embarcations de caoutchouc et, parfois avec un hélicoptère. Le choix des moyens de transport dépend du projet et particulièrement, de la liste des substances recherchées (tableau 1). Si l'étude vise particulièrement à détecter des métaux lourds, alors il faudrait utiliser une embarcation en caoutchouc, alors qu'un bateau en aluminium convient mieux dans le cas de l'échantillonnage des composés organiques toxiques. Quel que soit le type d'embarcation utilisée, il ne faut jamais prélever les échantillons à la poupe du bateau, où de l'huile ou de l'essence s'échappant du moteur hors bord risquerait de contaminer les échantillons²¹. Dans le cas des lacs peu accessibles, il peut se révéler nécessaire de faire appel à un hélicoptère; toutefois, le risque de contamination des échantillons par des vapeurs d'essence et de kérosène est alors accru.

Sélection de l'équipement d'échantillonnage

Les dispositifs d'échantillonnage doivent être construits avec des matériaux compatibles avec la matrice et les substances recherchées. Le matériel devrait être en acier inoxydable; le matériel plaqué ou peint n'est pas acceptable. Il est très important de préparer des blancs d'équipement (par rinçage). On rince habituellement l'équipement d'échantillonnage avec de l'eau distillée deux ou trois fois avant de l'utiliser.

Le caoutchouc de silicone qualité médicale employé dans les pompes péristaltiques permet d'éviter la contamination des échantillons par les peroxydes organiques employés dans la fabrication du caoutchouc de silicone de qualité régulière et le tube de compression ne modifie pas et ne contamine pas les échantillons³². Si des espèces organiques sont prélevées, le reste de la tuyauterie devrait être en Teflon®. Lorsque les échantillons serviront à évaluer des paramètres de qualité de l'eau (pH, couleur, chlorure, oxygène dissous, etc.), on peut utiliser de la tuyauterie en poly(chlorure de vinyle), mais elle devrait être de qualité alimentaire pour empêcher la contamination des échantillons par des composés phénoliques²⁷.

Toute sorption des composés recherchés à l'intérieur ou à la surface du dispositif d'échantillonnage doit être documentée. Si l'on ne dispose pas de cette information, alors il faut déterminer s'il y a sorption des substances recherchées sur le dispositif avant le prélèvement de l'échantillon à tester. Si le dispositif d'échantillonnage sorbe la substance recherchée ou cause des interférences significatives lors de l'analyse, alors les échantillons ne sont manifestement pas valides et il faut utiliser d'autres méthodes de prélèvement.

La sélection du dispositif d'échantillonnage dépend fréquemment du plan d'eau à échantillonner. On prélève habituellement à la main les échantillons de plans d'eau importants. Des échantillonneurs automatiques sont couramment employés pour obtenir des échantillons cohérents de cours d'eau et du point de rejet des eaux usées. Le facteur qui influe peut-être le plus sur le prélèvement d'échantillons d'eau représentatifs est l'habileté de l'utilisateur²⁷.

Les échantillonneurs sont conçus pour prélever soit des échantillons discontinus, soit des échantillons composites et la plupart d'entre eux permettent de recueillir des échantillons prélevés à intervalles de temps donnés soit des échantillons proportionnels au débit. Il existe plusieurs modèles d'échantillonneurs automatiques et leur sélection dépend habituellement de l'utilisation qu'on veut en faire. Voici les facteurs de sélection importants⁴ :

- vitesse d'entrée
- étanchéité
- qualité des circuits électriques ou de l'isolation
- à l'épreuve des explosions
- facilité de réparation sur le terrain

Les échantillons d'eau dans lesquels on cherche à doser des composés organiques volatils sont toujours des échantillons prélevés en vrac avec des flacons en verre munis de couvercles garnis de Teflon®; il ne doit pas y avoir d'espace libre dans le flacon.

Les contenants en verre dont le couvercle est garni de Teflon® devraient généralement être utilisés pour le dosage de composés organiques. Par contre, dans le cas du dosage de composés métalliques, les échantillons devraient généralement être prélevés dans des contenants en plastique (habituellement du polypropylène) ou dans des contenants en verre additionnés d'acide nitrique pour assurer leur stabilité³³.

Caractéristiques de divers types d'échantillons d'eau

Il n'existe pas d'échantillonneur universellement accepté, de sorte que l'équipement d'échantillonnage doit accommoder les objectifs du plan d'échantillonnage. Les échantillonneurs sous vide donnent des valeurs plus élevées pour la demande biologique en oxygène (DBO) pour la demande chimique en oxygène (DCO) et pour la concentration des solides que les pompes péristaltiques. Si le filtre d'un échantillonneur sous vide reste assez longtemps au fond du lieu

d'échantillonnage, la vitesse élevée d'entrée peut remuer les sédiments adjacents et enrichir l'échantillon. De plus, les échantillonneurs aspirant sous vide feront éventer les composés volatils qui s'échapperont ainsi. L'autre inconvénient potentiel des échantillonneurs sous vide réside dans le fait que les chambres de comptage peuvent être à l'origine d'une contamination croisée des échantillons, due au fait que leur surface mouillée est relativement grande. Toutefois, les échantillonneurs sous vide ont entre autres l'avantage de maintenir en suspension des solides lourds. Les échantillonneurs sous vide munis de chambres de comptage, tout comme les pompes péristaltiques qui peuvent tenir compte des variations du niveau de l'eau, ont également l'avantage d'assurer un échantillonnage plus exact lorsque le niveau de l'eau varie de manière significative d'un intervalle d'échantillonnage au suivant²⁷.

Les échantillonneurs à prélèvement discontinu peuvent prélever des échantillons individuels, habituellement à des intervalles de temps réguliers, et les retenir dans des contenants séparés en vue de l'analyse. Il existe deux modes de fonctionnement optionnels : échantillonnage à intervalles de temps non uniformes et échantillonnage proportionnel au débit avec intervention dans le temps. Avec les intervalles de temps non uniformes, on peut programmer différents intervalles entre les échantillons. Cette possibilité est utile en cas de variations du débit ou de la concentration des produits recherchés²⁷.

Dans le cas des échantillonneurs composites, les échantillons sont mélangés dans un seul contenant. Ces échantillonneurs ont l'avantage de permettre de prélever fréquemment des échantillons et d'obtenir un échantillon pondéré en fonction du temps. Toutefois, s'il arrive à l'occasion que la concentration varie de beaucoup, on peut faire la moyenne de cette information par dilution. Un échantillon composite proportionnel au débit, constitué de petites portions prélevées lors de petites augmentations du débit, fournit l'échantillon le plus représentatif du débit sur une période donnée²⁷.

Les dispositifs d'échantillonnage pour la surveillance des eaux souterraines devraient être sélectionnés en fonction du diamètre du puits et du rendement ainsi que des limites de la capacité de levage, et de la sensibilité des substances recherchées aux matériaux de construction. Les dispositifs d'échantillonnage des eaux souterraines devraient être conçus pour éviter une aération excessive de manière à réduire au minimum la volatilisation et l'oxydation des composés recherchés. La perte ou l'introduction de gaz ou de composés organiques volatils peut influencer sur les composés recherchés³⁰. Parmi les dispositifs couramment utilisés, on compte les pompes submersibles électriques, les cuillers, les pompes aspirantes et les pompes

volumétriques; ces dernières étant généralement considérées comme étant les meilleures pour ce qui est de l'exactitude et de la précision dans de nombreuses circonstances.

Les cuillers sont souvent employées pour purger et pour échantillonner des puits peu profonds de faible diamètre, mais elles présentent l'inconvénient de produire un mélange, de prélever des particules à partir du fond du puits ou de ses parois et d'aérer ou d'éventer les composés volatils recherchés dans les échantillons³⁰. On peut réduire au minimum certains de ces inconvénients en modifiant une cuiller pour la munir d'un clapet de prélèvement par le fond ou d'un clapet de retenue double et en la descendant lentement dans l'eau. Les composés organiques présents dans l'air qui sont absorbés dans l'eau versée de la cuiller dans le contenant à échantillon posent aussi un problème³⁰. Il est donc particulièrement important de préparer des blancs sur le terrain, surtout lorsque le prélèvement se fait à l'aide de cuillers.

Les pompes à aspiration en hauteur et à déplacement gazeux mesurent souvent la quantité d'échantillon prélevé de manière inexacte. De plus, elles causeront un dégazage et la perte de constituants volatils dans les échantillons³⁰.

Équipement courant de l'échantillonnage

Il existe de nombreux types d'échantillonneurs dont les plus couramment utilisés au Canada sont brièvement décrits ci-après¹⁴.

Échantillonneurs à intégration en fonction de la profondeur

On peut prélever un échantillon intégré en fonction de la profondeur en descendant un appareil d'échantillonnage ouvert jusqu'au fond du plan d'eau et en le remontant jusqu'à la surface à une vitesse constante, de manière à ce que la bouteille finisse de se remplir juste au moment d'atteindre la surface. De cette façon, on obtiendra un échantillon qui s'approche d'un échantillon théoriquement intégré en fonction de la profondeur. L'intégration en fonction de la profondeur n'est pas toujours possible, notamment dans les cours d'eau peu profonds.

Fer d'échantillonnage

Il s'agit d'un dispositif constitué de fer et peint avec un inhibiteur de rouille. Avec ce dispositif, on utilise généralement une bouteille à échantillon de 2 L, mais on peut aussi utiliser des bouteilles plus petites.

Les bouteilles à échantillon sont placées dans l'échantillonneur et fixées par le bec à col. Dans certains

cas, les fers d'échantillonnage peuvent être lestés pour tomber à la verticale malgré la présence de forts courants. On prélève un échantillon intégré en fonction de la profondeur en laissant l'échantillonneur tomber jusqu'à la profondeur souhaitée à une vitesse constante, puis en le récupérant à peu près à la même vitesse. Cette vitesse doit être telle que la bouteille finisse juste de se remplir lorsqu'elle atteint la surface.

Échantillonneurs discontinus

Les échantillonneurs discontinus sont utilisés pour prélever de l'eau à une profondeur donnée. Un échantillonneur approprié est abaissé jusqu'à la profondeur souhaitée, activé, puis récupéré. On utilise fréquemment à cette fin des échantillonneurs Van Dorn, Kemmerer et à pompe.

La bouteille Van Dorn est conçue pour prélever des échantillons à une profondeur égale ou supérieure à 2 m. Ce type d'échantillonneur existe en poly(chlorure de vinyle) et en acrylique si bien qu'il peut être utilisé pour un échantillonnage général ou pour l'échantillonnage des métaux traces. Les fermetures situées aux extrémités sont faites de caoutchouc moulé semi-rigidés ou de plastique rigide machiné munis de joints et d'un robinet de drainage qui sert à récupérer l'échantillon. Les volumes prélevés peuvent aller de 2 à 16 L.

L'utilisation d'une bouteille Van Dorn varie légèrement selon son volume et son type, mais la méthode de base est la même :

- pour ouvrir l'échantillonneur, on remonte les extrémités
- on amorce le dispositif de fermeture
- on fait descendre l'échantillonneur à la profondeur voulue
- un grappin de métal ou de caoutchouc déclenche le mécanisme qui ferme les extrémités de l'échantillonneur; puis, l'échantillon d'eau est versé de la bouteille Van Dorn dans des contenants à échantillons individuels au moyen du robinet de drainage.

L'échantillonneur de type Kemmerer est couramment utilisé dans le cas de plan d'eau dont la profondeur est égale ou supérieure à 1 m. Il existe en laiton ou en laiton plaqué nickel pour l'échantillonnage de l'eau en général. Dans le cas de l'échantillonnage des métaux traces, on choisit des échantillonneurs Kemmerer en poly(chlorure de vinyle) et en acrylique avec des joints en caoutchouc de silicone. Il existe des échantillonneurs en métal et en plastique dont les volumes vont de

0,5 à 8 L. L'échantillonneur Kemmerer fonctionne de la même manière que la bouteille Van Dorn.

Il existe trois types de pompes (à diaphragme, péristaltique et rotative) pour prélever des échantillons à des profondeurs spécifiées. En général, les pompes à diaphragme fonctionnent manuellement; les pompes péristaltiques et les pompes rotatives exigent une source d'électricité, ce qui limite leur utilité sur le terrain. Toutes les pompes doivent avoir une construction interne qui ne contamine pas les échantillons d'eau. Les tuyaux d'entrée et de sortie doivent aussi être exempts de contaminants.

Échantillonneurs à prélèvement multiple

Un échantillonneur à prélèvement multiple permet de prélever simultanément plusieurs échantillons de volume égal ou différent à un endroit. Chaque échantillon est prélevé dans sa propre bouteille. Lorsque les échantillons sont de volume égal, on peut obtenir l'information concernant la variabilité instantanée d'un échantillon à l'autre.

L'échantillonneur peut être modifié pour accommoder des bouteilles de taille et de nombre différents selon les besoins des programmes donnés. On peut en effet changer la grosseur des coupes et des manchons des coupes, la longueur des manchons et la configuration et la taille des ouvertures dans le couvercle en acrylique transparent.

Recommandations pour la conservation et l'entreposage des échantillons

Il faut chercher à réduire au minimum les erreurs qui peuvent résulter du prélèvement et de la manutention de l'échantillon. Il faut tenter de fournir au laboratoire une série d'échantillons qui représentent bien le milieu aquatique d'où ils proviennent. Pour assurer cohérence et efficacité, les méthodes de manutention (filtration, décantation, centrifugation, fractionnement des échantillons, etc.), de conservation, d'entreposage et de transport doivent être documentées de manière adéquate et exacte et bien suivies par le personnel chargé des travaux sur le terrain²¹.

Les agents de conservation devraient être préparés à partir de produits chimiques de qualité Ultrex au moins et il faut prendre des précautions pour s'assurer que l'échantillon d'eau n'est pas contaminé par des impuretés présentes dans l'agent de conservation ajouté. Lorsque les agents de conservation sont ajoutés aux blancs de terrain, il faut prendre les mêmes précautions que dans le cas des échantillons réels. L'addition d'eau distillée ultrapure aux bouteilles de blanc de terrain au laboratoire avec l'expédition sur le terrain est une pratique qui devrait être encouragée. La

conservation des blancs peut alors être effectuée sur le terrain³.

La stabilité des substances recherchées dépend de la manière dont les échantillon sont conservés. Les instructions relatives à la conservation doivent spécifier le type de contenant, le pH, le degré de protection contre la lumière, l'absence d'espace libre, les produits chimiques à ajouter et la température à maintenir. Il faut tenir compte de la chimie des substances recherchées et reconnaître que certaines réactions, p. ex. l'hydrolyse, peut se produire même dans les conditions de conservation recommandées⁴.

Le temps de rétention est la période pendant laquelle un échantillon peut être conservé après le prélèvement, le traitement de conservation et avant la préparation et l'analyse, sans que les résultats de cette analyse ne soient beaucoup modifiés. Les temps de rétention varient selon le composé considéré, la technique de conservation et la méthode d'analyse appliquée. Habituellement, les temps de rétention maximaux (TRM) sont spécifiés dans la méthode et il doivent être pris en compte au moment de l'élaboration des protocoles d'échantillonnage et d'analyse.

Les TRM des composés organiques volatils sont habituellement de l'ordre de 14 jours si l'on applique les méthodes de l'EPA. Toutefois, la plupart de ces composés (à l'exception des composés aromatiques qui sont sujets à la dégradation biologique et certains composés très halogénés qui peuvent se déshydrohalogéner) se sont révélés stables dans des échantillons d'eau pendant des périodes beaucoup plus longues³⁴.

Les échantillons d'eau se trouvent dans un état dynamique et à partir du moment de leur prélèvement, leur composition peut être modifiée par des processus chimiques, biologiques ou physiques. La concentration des substances recherchées peut être modifiée par volatilisation, sorption, diffusion, précipitation, hydrolyse, oxydation et par des processus photochimiques et microbiologiques³³.

Le chlore libre présent dans un échantillon peut réagir avec des composés organiques pour former des sous-produits chlorés. L'eau potable et les eaux usées traitées sont susceptibles de contenir du chlore libre. On devrait éliminer le chlore libre en ajoutant du thiosulfate de sodium³³.

Les échantillons renfermant des composés photosensibles (comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques et des composés bromé ou iodés) devraient être prélevés et entreposés dans des bouteilles ambrées qui les protègent de la lumière³³.

La composition des échantillons d'eau peut aussi changer sous l'effet de l'activité microbiologique. Les composés organiques recherchés qui sont présents dans les eaux usées sujettes à la dégradation biologique sont particulièrement touchés par ce phénomène. Ces échantillons (et les échantillons qui renferment les composés organiques recherchés en général) devraient être immédiatement refroidis, entreposés et transportés à basse température (environ 4 °C). On utilise parfois des conditions de pH extrêmes (élevé ou faible) ou du pentachlorophénol pour tuer les microorganismes, mais ces méthodes sont peu fréquentes en raison du risque de réaction avec d'autres composés³³. Selon des études récentes, l'addition de bisulfite de sodium peut se révéler tout aussi efficace pour conserver les composés organiques recherchés dans des échantillons d'eau que l'addition d'acide chlorhydrique³⁴.

Les échantillons conservés par refroidissement devraient être refroidis d'abord dans un réfrigérateur ou avec de la glace « mouillée » (eau congelée); la « glace bleue », un glycol synthétique emballé dans des sacs en plastique et congelé, est acceptable pour maintenir de basses températures. Initialement, la glace bleue refroidit moins efficacement et il peut falloir plus de temps pour abaisser la température des échantillons³⁰. Un thermomètre indiquant la température maximale permettra de déterminer si la température a dépassé les valeurs souhaitées pendant l'entreposage.

Les substances recherchées peuvent aussi former des sels qui précipitent. Le cas le plus courant est celui de la précipitation des oxydes et hydroxydes métalliques dus aux ions métalliques qui réagissent avec l'oxygène. L'addition d'acide nitrique empêche habituellement cette précipitation; un pH faible (moins de 2) combiné à la présence d'ions nitrate maintient la plupart des ions métalliques en solution. D'autres acides (particulièrement les acides chlorhydrique et sulfurique) peuvent provoquer la précipitation de sels insolubles et interférer lors de l'analyse³³.

Les eaux qui contiennent des cyanures ou des sulfures doivent être additionnées d'hydroxyde de sodium pour empêcher le dégagement d'acide cyanhydrique ou d'acide sulfhydrique. Les eaux qui renferment de l'ammoniaque sont conservées grâce à l'addition d'acide sulfurique. Toutefois, l'addition d'hydroxyde de sodium ou d'acide sulfurique peut faire précipiter d'autres cations (particulièrement des métaux), de sorte qu'il faut des échantillons distincts pour doser les cyanures, les sulfures ou l'ammoniaque.

Les échantillons d'eau doivent être mis dans des contenants bien bouchés et emballés de manière à éviter qu'ils se renversent ou se brisent. Des étiquettes indiquant l'identité de l'échantillon, sa destination et le

mot « FRAGILE » doit être apposé sur chaque contenant. Le dessus de la boîte doit être clairement indiqué par la mention « HAUT » et les contenants d'une cargaison doivent être numérotés. De plus, il faut vérifier que toutes les bouteilles d'échantillon enregistrées sur les feuilles d'échantillonnage de terrain ont été placées dans une boîte donnée avant l'expédition. La date d'expédition et le mode de transport doivent être indiqués sur la feuille d'échantillonnage de terrain.

Les échantillons provenant d'un endroit donné doivent être maintenus ensemble, sauf dans les cas où toutes les bouteilles d'une grandeur doivent être expédiées ensemble en raison de la taille du contenant. Lorsque des échantillons d'une station doivent être séparés et placés dans plus d'une boîte, il faut inclure dans chaque boîte une copie de la feuille d'échantillonnage de terrain correspondant aux bouteilles.

PRÉLÈVEMENT, CONSERVATION ET ENTREPOSAGE DES ÉCHANTILLONS D'APRÈS LA MÉTHODE

La plupart des méthodes d'analyse résumées dans le Volume II comportent également des instructions relatives au prélèvement, à la conservation et à l'entreposage des échantillons. Un résumé de ces exigences pour chacune de ces méthodes est fourni dans les tableaux 11A, 11B et 11C. Les méthodes se divisent en deux groupes : celles qui s'appliquent aux composés organiques et celles qui s'appliquent aux métaux et aux autres paramètres. À l'intérieur de ces deux groupes, les résumés sont simplement disposés par ordre alpha-numérique puisqu'un grand nombre des méthodes couvrent des parties de plus d'une des huit principales catégories de substances recherchées.

Tableau 12. Prélèvement, conservation et entreposage des échantillons de composés organiques

N° de la méthode/type	Échantillonnage et conservation	Entreposage
EPA-502.2, Rev. 2 Cap. GC/PID/ELCD (VOA)	Employer un flacon de 40-120 mL à bouchon fileté (préalablement lavé avec du détergent, rincé à l'eau distillée et séché à l'étuve à 105°C) muni d'un septum en silicone revêtu de polytétrafluoroéthylène (PTFE). S'il reste du chlore résiduel dans l'eau, ajouter environ 25 mg d'acide ascorbique (ou 3 mg de thiosulfate de sodium) à chaque flacon avant de prélever des échantillons exempts de bulle. Ajouter de l'acide chlorhydrique (1:1) jusqu'à ce que le pH tombe à <2. Fermer hermétiquement les bouteilles, le côté garni de PTFE vers le bas et agiter vigoureusement pendant une minute. Refroidir immédiatement les échantillons à environ 4°C.	Le temps de rétention maximal est de 14 jours à partir de la date de prélèvement. Ne pas conserver les échantillons dans un réfrigérateur où sont conservés d'autres composés chimiques volatils car leur vapeur peut contaminer les échantillons.
EPA-505, Rev. 2 GC	Remplir d'échantillon un flacon de 40 mL à bouchon fileté (préalablement lavé avec du détergent, rincé à l'eau distillée et séchée à l'étuve à 400°C pendant une heure) et muni d'un septum en silicone garni de PTFE. Chaque flacon devrait contenir 3 mg de cristaux de thiosulfate de sodium préparés avant l'expédition jusqu'au lieu de prélèvement. On peut aussi ajouter 75 µL d'une solution de thiosulfate de sodium (0,04 g/mL) aux flacons juste avant l'échantillonnage. Faire refroidir les échantillons à 4°C au moment du prélèvement.	Conserver les échantillons à 4°C pendant au plus 14 jours à partir de la date du prélèvement. Si l'on cherche à doser l'heptachlore, alors le temps de rétention maximal devrait être de 7 jours.
EPA-507, Rev. 2 GC/NPD	Les échantillons en vrac sont prélevés dans des bouteilles en verre de 1 L. (préalablement lavées avec du détergent et de l'eau chaude du robinet, rincées avec de l'eau de qualité réactif et séchées à l'étuve à 400°C pendant 1 heure) munies de bouchons filetés garnis de PTFE fluorocarboné. Ajouter du chlorure mercurique à la bouteille d'échantillon de manière à obtenir une concentration de 10 mg/L. En présence de chlore résiduel, ajouter 80 mg de thiosulfate de sodium par litre d'échantillon à la bouteille d'échantillon avant le prélèvement. Après le prélèvement, fermer hermétiquement la bouteille et l'agiter vigoureusement pendant 1 minute. Faire refroidir l'échantillon à 4°C immédiatement.	Conserver les échantillons à 4°C à l'obscurité jusqu'à l'extraction. Les échantillons contenant du sulfoxyde de disulfoton, du diazénon, de la pronamide et du terbufos doivent être extraits immédiatement. La plupart des autres composés étaient stables pendant 14 jours dans ces conditions pendant les essais de conservation. Toutefois, la barboxine, l'EPTCV, la fluridone, le métolachlore, la napiopamide, le tébuturon et le tervacil étaient récupérés à moins de 60 % après 14 jours lors des essais de conservation. Les extraits devraient être entreposés à 4°C à l'obscurité pendant un maximum de 14 jours.

Tableau 12 (suite)

N° de la méthode/type	Échantillonnage et conservation	Entreposage
EPA-515.1, Rev. 4 GC/ECD	<p>Les échantillons en vrac sont prélevés dans des bouteilles en verre de 1 L. (préalablement lavées avec du détergent et de l'eau chaude du robinet, rincées avec de l'eau de qualité réactif et séchées à l'étuve à 400°C pendant 1 heure) munies de bouchons filetés garnis de PTFE fluorocarboné. Ajouter du chlorure mercurique à la bouteille d'échantillon de manière à obtenir une concentration de 10 mg/L. En présence de chlore résiduel, ajouter 80 mg de thiosulfate de sodium par litre d'échantillon à la bouteille d'échantillon avant le prélèvement. Après le prélèvement, fermer hermétiquement la bouteille et l'agiter vigoureusement pendant 1 minute. Faire refroidir l'échantillon à 4°C immédiatement.</p>	<p>Conserver les échantillons à 4°C à l'obscurité jusqu'à l'extraction. Le temps de rétention maximal est de 14 jours pour les échantillons et de 28 jours pour les extraits.</p>
EPA-524.2, Rev. 3 Cap. GC/MS (VOA)	<p>Utiliser un flacon de 60-120 mL à bouchon fileté (préalablement lavé avec du détergent, rincé à l'eau distillée et séché à l'étude à 105°C) muni d'un septum en silicone garni de PTFE. En présence de chlore résiduel dans l'eau, ajouter environ 25 mg d'acide ascorbique à chaque flacon avant le prélèvement des échantillons. Prélever des échantillons exempts de bulle. Ajouter de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH tombe à < 2 et refroidir immédiatement les échantillons jusqu'à environ 4°C.</p>	<p>Le temps de rétention maximal est de 14 jours à partir de la date de prélèvement. Ne pas conserver les échantillons dans un réfrigérateur où d'autres composés chimiques volatils sont entreposés car les vapeurs de ces derniers pourraient contaminer les échantillons.</p>
EPA-531.1, Rev. 3 HPLC	<p>Des échantillons en vrac sont prélevés dans des flacons en verre de 60 mL. (prélevés avec du détergent et de l'eau chaude du robinet, rincés avec de l'eau de qualité réactif et séchés à l'étuve à 450°C pendant 1 heure) munis de bouchons filetés avec septum en silicone revêtu de PTFE. Ajouter 1,8 mL de tampon d'acide monochloroacétique à la bouteille d'échantillon pour ajuster le pH à 3. En présence de chlore résiduel, ajouter 80 mg de thiosulfate de sodium par litre d'échantillon à la bouteille d'échantillon avant le prélèvement. Après le prélèvement, fermer hermétiquement la bouteille et l'agiter vigoureusement pendant 1 minute. Faire refroidir immédiatement l'échantillon à 4°C.</p>	<p>Les échantillons doivent être réfrigérés à 4°C à partir du moment du prélèvement jusqu'au moment de l'entreposage. Les échantillons doivent être entreposés à -10°C jusqu'à l'analyse. Le temps de rétention maximal pour les échantillons est de 28 jours si leur pH a été ajusté à 3 et si ils sont conservés à -10°C.</p>

Tableau 12 (suite)

N° de la méthode/type	Échantillonnage et conservation	Entreposage
SM-6220C GC/PID-Purge & Trap	<p>Utilise un flacon de 25 ou 40 mL (prélavé avec du détergent, rincé à l'eau distillée et séché à l'étuve à 105°C pendant une heure) muni d'un bouchon fileté avec septum de silicone garni de PTFE. En présence de chlore résiduel, ajouter environ 25 mg/40 mL d'acide ascorbique ou de tout autre agent réducteur approprié à chaque flacon. Dans le cas des échantillons qui contiennent des constituants volatils mais pas de chlore résiduel, ajouter 4 gouttes de HCl 6N/40 mL pour empêcher la biodégradation et la déshydrohalogénéation. Prélever en double des échantillons exempts de bulle et préparer des blancs de réactifs correspondant à chaque série d'échantillons.</p>	<p>Faire refroidir immédiatement les échantillons à 4°C. Le temps de rétention maximal est de 14 jours à partir de la date du prélèvement. Ne pas conserver les échantillons dans un réfrigérateur où d'autres composés chimiques volatils sont entreposés car les vapeurs de ces derniers pourraient contaminer ces échantillons.</p>
SM-6410B Packed GC/MS (B/N/A)	<p>Prélever des échantillons en vrac dans des bouteilles en verre ambré de 1 L munies d'un bouchon fileté garni de PTFE. Si les échantillons ne sont pas corrosifs, on peut remplacer cette garniture par du papier aluminium. Si l'on ne dispose pas de bouteilles ambrées, protéger les échantillons de la lumière. Les bouteilles à échantillons devraient être lavées et rincées avec de l'acétone ou du chlorure de méthylène* et séchées avant d'être utilisées. Réunir les échantillons composites dans des contenants en verre réfrigérés. Réfrigérer les contenants à échantillons à 4°C et les protéger de la lumière pendant cette opération. Remplir les bouteilles à échantillon et, en présence de chlore résiduel, ajouter 80 mg de thiosulfate de sodium par litre d'échantillon et bien mélanger.</p>	<p>Faire refroidir les échantillons jusqu'à 4°C et les garder réfrigérés à partir du moment du prélèvement jusqu'à l'extraction. Extraire les échantillons dans les sept jours qui suivent leur prélèvement et effectuer l'analyse complète dans les 40 jours qui suivent l'extraction.</p>

Tableau 12 (suite)

N° de la méthode/type	Échantillonnage et conservation	Entreposage
<p>SM-6420B Phenols by GC/FID or FID</p>	<p>Prélever des échantillons ponctuels dans des bouteilles en verre ambré de 1 L. munies d'un bouchon fileté garni de PTFE. Laver et rincer les bouteilles et la garniture des bouchons avec de l'acétone ou du chlorure de méthylène* et les sécher avant de les utiliser. Réunir les échantillons composites dans des contenants en verre réfrigérés. On peut aussi utiliser un échantillonneur automatique équipé le moins possible avec des tubes en plastique et présentant le moins possible d'autres sources de contamination potentielle; incorporer les contenants en verre destinés à recevoir les échantillons de manière à prélever au moins 250 mL. Réfrigérer les contenants à échantillons à 4°C et les protéger de la lumière pendant cette opération. Remplir les bouteilles à échantillon et, en présence de chlore résiduel, ajouter 80 mg de thiosulfate de sodium par litre d'échantillon et bien mélanger. Faire refroidir immédiatement les échantillons prélevés en vrac à 4°C.</p>	<p>Faire refroidir les échantillons jusqu'à 4°C et les garder réfrigérés à partir du moment du prélèvement jusqu'à l'extraction. Extraire les échantillons dans les sept jours qui suivent leur prélèvement et effectuer l'analyse complète dans les 40 jours qui suivent l'extraction.</p>
<p>EPA-8080B, Rev. 2 GC</p>	<p>Échantillons liquides : utiliser une bouteille en verre ambré de 1 gallon ou 2,5 gallons munie d'un couvercle fileté garni de téflon. Laver préalablement cette bouteille avec du détergent, la rincer avec de l'eau distillée et du méthanol (ou de l'isopropanol). Rincer abondamment la verrerie juste avant de l'utiliser avec un peu du solvant qui servira à l'analyse. Faire refroidir à 4 °C. En présence de chlore résiduel, ajouter 3 mL de solution de thiosulfate de sodium à 10 % par gallon et faire refroidir à 4 °C.</p> <p>Sol/sédiments et boues : utiliser une bouteille en verre de 8 on à large col munie d'un bouchon fileté garni de téflon. Laver préalablement cette bouteille avec du détergent, la rincer avec de l'eau distillée et du méthanol (ou de l'isopropanol). Rincer abondamment la verrerie immédiatement avant de l'utiliser avec un peu du solvant qui servira à l'analyse.</p>	<p>Les échantillons liquides doivent être extraits dans les 7 jours et les extraits doivent être analysés dans les 40 jours. Les sols et sédiments peuvent être entreposés pendant au plus 14 jours avant l'extraction. Tous les extraits et tous les échantillons doivent être conservés au réfrigérateur à l'abri des gaz d'échappement.</p>

Tableau 12 (suite)

N° de la méthode/type	Échantillonnage et conservation	Entreposage
EPA-8240B, Rev. 2 Cap. GC/MS (VOA)	<p>Échantillons liquides : utiliser un flacon en verre de 40 mL pour VOA à septum en silicone garni de téflon (préalablement lavé avec du détergent, rincé avec de l'eau distillée désionisée et séché à l'étuve à 105°C pendant 1 heure). En présence de chlore résiduel, recueillir l'échantillon dans un contenant pour VOA- sol de 4 on qui a été soumis à un prétraitement de conservation avec 4 gouttes de solution de thiosulfate de sodium à 10 %. Mélanger doucement et verser dans un flacon pour VOA de 40 mL. Ajouter 4 gouttes de HCl concentré et faire refroidir jusqu'à 4 °C. Prélever en double des échantillons exempts de bulle.</p> <p>Sol/sédiments et boues : utiliser un contenant en verre à large col de 8 on avec septum en silicone garni de téflon (préalablement lavé avec du détergent, rincé avec de l'eau distillée désionisée et séché à l'étuve à 105°C pendant 1 heure). Tapoter doucement pour éliminer les bulles d'air. Prélever en double et faire refroidir à 4 °C.</p>	<p>Les deux flacons obtenus pour chaque échantillonnage doivent être fermés hermétiquement et placés dans des sacs en plastique séparés conservés à une température de 4°C pendant un maximum de 14 jours à partir de la date du prélèvement.</p>
EPA-8260A, Rev. 1 GC/MS Cap.	<p>Échantillons liquides : utiliser un flacon en verre de 40 mL pour VOA à septum en silicone garni de téflon (préalablement lavé avec du détergent, rincé avec de l'eau distillée désionisée et séché à l'étuve à 105°C pendant 1 heure). En présence de chlore résiduel, recueillir l'échantillon dans un contenant pour VOA- sol de 4 on qui a été soumis à un prétraitement de conservation avec 4 gouttes de solution de thiosulfate de sodium à 10 %. Mélanger doucement et verser dans un flacon pour VOA de 40 mL. Ajouter 4 gouttes de HCl concentré et faire refroidir jusqu'à 4 °C. Prélever en double des échantillons exempts de bulle.</p> <p>Sol/sédiments et boues : utiliser un contenant en verre à large col de 8 on avec septum en silicone garni de téflon (préalablement lavé avec du détergent, rincé avec de l'eau distillée désionisée et séché à l'étuve à 105°C pendant 1 heure). Tapoter doucement pour éliminer les bulles d'air. Prélever en double et faire refroidir à 4 °C.</p>	<p>Les deux flacons obtenus pour chaque échantillonnage doivent être fermés hermétiquement et placés dans des sacs en plastique séparés conservés à une température de 4°C pendant un maximum de 14 jours à partir de la date du prélèvement.</p>

Tableau 12 (suite)

N° de la méthode/type	Échantillonnage et conservation	Entreposage
<p>EPA-8270B, Rev. 2 Cap. GC/MS (B/N/A)</p>	<p>Échantillons liquides : utiliser une bouteille en verre ambré de 1 gallon ou 2,5 gallons munie d'un couvercle fileté garni de téflon. Laver préalablement cette bouteille avec du détergent, la rincer avec de l'eau distillée et du méthanol (ou de l'isopropanol). Rincer abondamment la verrerie juste avant de l'utiliser avec un peu du solvant qui servira à l'analyse. Faire refroidir à 4 °C. En présence de chlore résiduel, ajouter 3 mL de solution de thiosulfate de sodium à 10 % par gallon et faire refroidir à 4 °C.</p> <p>Sol/sédiments et boues : utiliser une bouteille en verre de 8 on à large col munie d'un bouchon fileté garni de téflon. Laver préalablement cette bouteille avec du détergent, la rincer avec de l'eau distillée et du méthanol (ou de l'isopropanol). Rincer abondamment la verrerie immédiatement avant de l'utiliser avec un peu du solvant qui servira à l'analyse. Faire refroidir les échantillons à 4 °C.</p>	<p>Les échantillons liquides doivent être extraits dans les 7 jours et les extraits doivent être analysés dans les 40 jours. Les sols et sédiments peuvent être entreposés pendant au plus 14 jours avant l'extraction. Ne pas conserver en présence de vapeurs d'échappement.</p>
<p>EPA-8280, Rev. 0 Cap. GC/MS (PCDD/PCDF)</p>	<p>Les échantillons ponctuels et composites doivent être prélevés dans des bouteilles en verre ambré de 1 L ou de 1 pinte. Ces bouteilles doivent être lavées avec une solution acide et rincées avec un solvant avant d'être utilisées. Avec ces bouteilles, il faut utiliser des bouchons filetés garnis de téflon. Si l'on utilise de l'équipement pour préparer les échantillons composites, il faut incorporer dans le système des contenants à échantillon en verre pour prélever au moins 250 mL. Il ne faut pas utiliser de tubes en Tygon® ni en caoutchouc.</p>	<p>Les échantillons doivent être conservés à 4 °C, extraits dans les 30 jours et analysés dans les 45 jours qui suivent le prélèvement.</p>

Tableau 12 (suite)

N° de la méthode/type	Échantillonnage et conservation	Entreposage
EPA-8290, Rev. 0 HRGC-FIRMS	<p>Le personnel chargé du prélèvement des échantillons devrait, dans la mesure du possible homogénéiser les échantillons sur le terrain avant de remplir les contenants à échantillon. L'analyste doit se baser sur l'aspect de l'échantillon pour déterminer s'il est nécessaire de poursuivre le mélange avant d'en prélever une portion en vue de l'analyse.</p> <p>Échantillons liquides : utiliser une bouteille en verre ambré de 1 gallon ou 2,5 gallons munie d'un couvercle fileté garni de téflon. Laver préalablement cette bouteille avec du détergent, la rincer avec de l'eau distillée et du méthanol (ou de l'isopropanol). Rincer abondamment la verrerie juste avant de l'utiliser avec un peu du solvant qui servira à l'analyse. Faire refroidir à 4 °C. En présence de chlore résiduel, ajouter 3 mL de solution de thiosulfate de sodium à 10 % par gallon et faire refroidir à 4 °C.</p> <p>Sol/sédiments et boues : utiliser une bouteille en verre de 8 on à large col munie d'un bouchon fileté garni de téflon. Laver préalablement cette bouteille avec du détergent, la rincer avec de l'eau distillée et du méthanol (ou de l'isopropanol). Rincer abondamment la verrerie immédiatement avant de l'utiliser avec un peu du solvant qui servira à l'analyse. Faire refroidir les échantillons à 4 °C.</p>	<p>Conserver tous les échantillons sauf ceux de poisson et de tissus adipeux à 4°C à l'obscurité. Les échantillons doivent être extraits dans les 30 jours et analysés dans les 45 jours qui suivent le prélèvement.</p>

Tableau 13. Prélèvement, conservation et entreposage des composés inorganiques

N° de la méthode/type	Échantillonnage et conservation	Entreposage
EPA-340.2 Fluoride (Potentiometric Ion Selective Electrode)	Aucune exigence particulière.	Aucune exigence particulière.
SM-311B AA (Flame-AIR)	Utiliser pour les échantillons des contenants en polypropylène ou en polyéthylène linéaire munis d'un couvercle en polyéthylène. Conserver les échantillons destinés au dosage de l'argent dans des contenants qui absorbent la lumière. N'utiliser que des contenants et des filtres qui ont été rincés avec une solution acide. Soumettre les échantillons au traitement de conservation immédiatement après le prélèvement en les acidifiant avec du HNO ₃ concentré jusqu'à un pH <2. Filtrer les échantillons pour éliminer les métaux dissous avant de les soumettre au traitement de conservation.	Après avoir acidifié l'échantillon, le conserver à environ 4 °C pour empêcher tout changement de volume dû à l'évaporation. Des échantillons présentant des concentrations de métal de plusieurs milligrammes par litre sont stables pendant une période allant jusqu'à six mois. Dans le cas des concentrations de métal de l'ordre du microgramme par litre, effectuer l'analyse le plus rapidement possible après le prélèvement.
SM-311D AA (Flame-N ₂ O)	Utiliser pour les échantillons des contenants en polypropylène ou en polyéthylène linéaire munis d'un couvercle en polyéthylène. Conserver les échantillons destinés au dosage de l'argent dans des contenants qui absorbent la lumière. N'utiliser que des contenants et des filtres qui ont été rincés avec une solution acide. Soumettre les échantillons au traitement de conservation immédiatement après le prélèvement en les acidifiant avec du HNO ₃ concentré jusqu'à un pH <2. Filtrer les échantillons pour éliminer les métaux dissous avant de les soumettre au traitement de conservation.	Après avoir acidifié l'échantillon, le conserver à environ 4 °C pour empêcher tout changement de volume dû à l'évaporation. Des échantillons présentant des concentrations de métal de plusieurs milligrammes par litre sont stables pendant une période allant jusqu'à six mois. Dans le cas des concentrations de métal de l'ordre du microgramme par litre, effectuer l'analyse le plus rapidement possible après le prélèvement.

Tableau 13 (suite)

N° de la méthode/type	Échantillonnage et conservation	Entreposage
SM-3112B AA (Hg)	Utiliser pour les échantillons des contenants en polypropylène ou en polyéthylène linéaire munis d'un couvercle en polyéthylène. Conserver les échantillons destinés au dosage de l'argent dans des contenants qui absorbent la lumière. N'utiliser que des contenants et des filtres qui ont été rincés avec une solution acide. Soumettre les échantillons au traitement de conservation immédiatement après le prélèvement en les acidifiant avec du HNO ₃ concentré jusqu'à un pH <2. Filtrer les échantillons pour éliminer les métaux dissous avant de les soumettre au traitement de conservation.	Après avoir acidifié l'échantillon, le conserver à environ 4 °C pour empêcher tout changement de volume dû à l'évaporation. Des échantillons présentant des concentrations de métal de plusieurs milligrammes par litre sont stables pendant une période allant jusqu'à six mois. Dans le cas des concentrations de métal de l'ordre du microgramme par litre, effectuer l'analyse le plus rapidement possible après le prélèvement.
SM-3113B AA (electrothermal)	Utiliser pour les échantillons des contenants en polypropylène ou en polyéthylène linéaire munis d'un couvercle en polyéthylène. Conserver les échantillons destinés au dosage de l'argent dans des contenants qui absorbent la lumière. N'utiliser que des contenants et des filtres qui ont été rincés avec une solution acide. Soumettre les échantillons au traitement de conservation immédiatement après le prélèvement en les acidifiant avec du HNO ₃ concentré jusqu'à un pH <2. Filtrer les échantillons pour éliminer les métaux dissous avant de les soumettre au traitement de conservation.	Après avoir acidifié l'échantillon, le conserver à environ 4 °C pour empêcher tout changement de volume dû à l'évaporation. Des échantillons présentant des concentrations de métal de plusieurs milligrammes par litre sont stables pendant une période allant jusqu'à six mois. Dans le cas des concentrations de métal de l'ordre du microgramme par litre, effectuer l'analyse le plus rapidement possible après le prélèvement.
SM-3114B AA (Hydride-As,Se)	Utiliser pour les échantillons des contenants en polypropylène ou en polyéthylène linéaire munis d'un couvercle en polyéthylène. Conserver les échantillons destinés au dosage de l'argent dans des contenants qui absorbent la lumière. N'utiliser que des contenants et des filtres qui ont été rincés avec une solution acide. Soumettre les échantillons au traitement de conservation immédiatement après le prélèvement en les acidifiant avec du HNO ₃ concentré jusqu'à un pH <2. Filtrer les échantillons pour éliminer les métaux dissous avant de les soumettre au traitement de conservation.	Après avoir acidifié l'échantillon, le conserver à environ 4 °C pour empêcher tout changement de volume dû à l'évaporation. Des échantillons présentant des concentrations de métal de plusieurs milligrammes par litre sont stables pendant une période allant jusqu'à six mois. Dans le cas des concentrations de métal de l'ordre du microgramme par litre, effectuer l'analyse le plus rapidement possible après le prélèvement.

Tableau 13 (suite)

N° de la méthode/type	Échantillonnage et conservation	Entreposage
SM-3120B ICP	Utiliser pour les échantillons des contenants en polypropylène ou en polyéthylène linéaire munis d'un couvercle en polyéthylène. Conserver les échantillons destinés au dosage de l'argent dans des contenants qui absorbent la lumière. N'utiliser que des contenants et des filtres qui ont été rincés avec une solution acide. Soumettre les échantillons au traitement de conservation immédiatement après le prélèvement en les acidifiant avec du HNO ₃ concentré jusqu'à un pH <2. Filtrer les échantillons pour éliminer les métaux dissous avant de les soumettre au traitement de conservation.	Après avoir acidifié l'échantillon, le conserver à environ 4 °C pour empêcher tout changement de volume dû à l'évaporation. Des échantillons présentant des concentrations de métal de plusieurs milligrammes par litre sont stables pendant une période allant jusqu'à six mois. Dans le cas des concentrations de métal de l'ordre du microgramme par litre, effectuer l'analyse le plus rapidement possible après le prélèvement.
EPA-6010, Rev. 0 ICP	Les échantillons devraient être prélevés dans des bouteilles en verre borosilicaté, en polyéthylène linéaire, en polypropylène ou en téflon préalablement lavées avec un détergent et de l'eau du robinet et rincées avec une solution 1:1 d'acide nitrique et d'eau du robinet ou avec une solution 1:1 d'acide chlorhydrique et d'eau du robinet. Le volume à prélever et l'agent de conservation à utiliser sont indiqués dans le tableau 11C.	Le temps de rétention maximal à partir du moment du prélèvement jusqu'au moment de l'extraction est indiqué dans le tableau 11C pour chaque type de produit.
EPA-7196, Rev. 0 Colorimétric	Prélever les échantillons dans des bouteilles en verre ou en plastique de 500 mL ou de 1 litre préalablement lavées avec du détergent, rincées avec de l'eau du robinet, une solution 1:1 d'acide chlorhydrique, de l'eau du robinet et de l'eau de type II. Faire refroidir à 4 °C.	Pour retarder l'activité chimique du Cr VI, conserver les échantillons et les extraits à 4°C. Le temps de rétention maximal avant l'analyse est de 24 heures.
EPA-7470A, Rev. 1 Liquid Waste Vapor Technique-Hg	Tous les contenants à échantillon doivent être lavés préalablement avec des détergents, des solutions acides et de l'eau de qualité réactif. On peut utiliser soit des contenants en plastique, soit des contenants en verre. Les échantillons aqueux doivent être acidifiés jusqu'à un pH < 2 avec du HNO ₃ . Les échantillons non aqueux devraient, si possible, être réfrigérés.	Conserver les échantillons non aqueux à 4°C si possible et les analyser le plus rapidement possible. Le temps de rétention maximal pour le mercure est de 28 jours.

Tableau 13 (suite)

N° de la méthode/type	Échantillonnage et conservation	Entreposage
EPA-7471A, Rev. 1 Solid/Semi-Solid Vapor Technique-Hg	Tous les contenants à échantillon doivent être lavés préalablement avec des détergents, des solutions acides et de l'eau de qualité réactif. On peut utiliser soit des contenants en plastique, soit des contenants en verre. Les échantillons aqueux doivent être acidifiés jusqu'à un pH < 2 avec du HNO ₃ . Les échantillons non aqueux devraient, si possible, être réfrigérés.	Conserver les échantillon non aqueux à 4°C si possible et les analyser le plus rapidement possible. Le temps de rétention maximal pour le mercure est de 28 jours.
EPA-7870, Rev. 0 AA/AD	Échantillons liquides : prélever les échantillons dans des bouteilles en verre ou en plastique de 1 litre (préalablement lavées avec du détergent, lavées à l'eau du robinet, avec une solution 1:1 d'acide nitrique et d'eau du robinet, avec une solution 1:1 d'acide chlorhydrique et d'eau du robinet et avec de l'eau de type II). Ajouter du HNO ₃ jusqu'à pH < 2. Faire refroidir jusqu'à 4°C. Sols/Sédiments : les prélever dans le même type de bouteilles que les échantillons liquides. Les échantillons solides n'exigent habituellement pas de traitement de conservation, ne pas ajuster le pH.	Conserver les échantillons à 4°C pendant au plus 6 mois.
EPA-9012, Rev. 0 Colorimetric, Automated UV	Prélever les échantillons dans des bouteilles en plastique ou en verre de 1 litre. Toutes les bouteilles doivent être nettoyées et rincées à fond pour éliminer les matières solubles. Les agents oxydants comme le chlore décomposent la plupart des cyanures. Pour déterminer si des agents oxydants sont présents, tester une goutte de l'échantillon avec du papier indicateur avec iodure de potassium acidifié (KI)-amidon au moment du prélèvement une coloration bleue indique qu'un traitement est nécessaire. Ajouter de l'acide ascorbique (quelques cristaux à la fois) jusqu'à ce qu'une goutte d'échantillon ne fasse plus virer l'indicateur. Ajouter ensuite une autre portion de 0,6 g d'acide ascorbique à chaque litre d'eau. Pour la conservation des échantillons, ajouter de l'hydroxyde de sodium 10N jusqu'à ce que le pH de l'échantillon soit égal ou supérieur à 12 au moment du prélèvement.	Conserver les échantillons à 4°C et les analyser le plus rapidement possible.

Tableau 13 (suite)

N° de la méthode/type	Échantillonnage et conservation	Entreposage
EPA-9040A, Rev. 1 pH Electrometric Measurement	Non indiqué.	Non indiqué.
EPA-9050A, Rev. 1 Spec. Conductance	Non indiqué.	Non indiqué.

Tableau 14. Temps de rétention pour la méthode 6010, volumes de digestion requis et volumes recommandés pour le prélèvement dans le dosage des métaux

Mesure	Volume* pour digestion (mL)	Volume à prélever (mL)	Agent de conservation	Temps de rétention
Métaux (sauf Cr vi et Hg)				
Total récupérable	100	600	HNO ₃ à pH < 2	6 mois
Dissous	100	600	Filtrer sur place HNO ₃ à pH < 2	6 mois
En suspension	100	600	Filtrer sur place	6 mois
Total	100	600	HNO ₃ à pH < 2	6 mois
Chrome VI	100	400	Refroidir jusqu'à 4 °C	24 heures
Mercure				
Total	100	400	HNO ₃ à pH < 2	28 jours
Dissous	100	400	Filtrer; HNO ₃ à pH <2	28 jours

* Les échantillons de solides devraient peser au moins 200 g; il suffit habituellement pour les conserver de les réfrigérer à 4°C.

Analyse en laboratoire

IMPORTANCE DES PROTOCOLES DE AQ ET CQ

Le programme d'assurance et de contrôle de la qualité fait partie intégrante d'un système de gestion solide. Il devrait être utilisé pour éviter, déceler et corriger des défauts du processus de mesure ou pour montrer, au moyen d'échantillons de contrôle de la qualité, qu'une hypothèse statistique est vérifiée.

L'objectif des programmes d'assurance et de contrôle de la qualité est de limiter les erreurs de mesure liées à l'analyse à un niveau acceptable pour l'utilisateur des données et d'assurer une probabilité élevée d'obtenir des résultats analytiques de qualité acceptable.

D'ordinaire, la qualité des données s'évalue d'après son incertitude par rapport aux exigences liées à l'utilisation finale. Si les données sont cohérentes et que le degré d'incertitude convient à l'utilisation prévue, alors on considère que les données sont de qualité adéquate. Lorsque les résultats analytiques sont trop variables ou si le degré d'incertitude dépasse les besoins, alors les données peuvent être de qualité faible ou inadéquate. L'évaluation de la qualité des données est donc une détermination relative. Ce qui est de très bonne qualité dans certaines circonstances pourrait être inacceptable dans d'autres cas³⁹.

DÉFINITIONS DE AQ ET CQ

L'assurance de la qualité a été décrite comme un système d'activités qui assurent au producteur ou à l'utilisateur d'un produit ou d'un service que des normes définies de qualité sont respectées avec un intervalle de confiance spécifié. Le contrôle de la qualité est différent en ce sens qu'il s'agit d'un système global d'activités qui régissent la qualité d'un produit ou d'un service pour qu'il réponde aux besoins des utilisateurs³⁹. En d'autres mots, le contrôle de la qualité se compose d'activités internes (techniques) quotidiennes. Il consiste notamment à utiliser des échantillons de contrôle de la qualité, des échantillons dopés etc., pour vérifier et évaluer la qualité des mesures, alors que l'assurance de la qualité désigne un système de gestion

qui garantit qu'un système efficace de contrôle de la qualité est en place et fonctionne comme prévu.

Les objectifs d'un programme exhaustif d'assurance de la qualité sont les suivants⁶ :

- élaborer des politiques et des protocoles en ce qui concerne le contrôle de la qualité en laboratoire
- documenter la méthode d'assurance de la qualité
- uniformiser le contrôle de la qualité des données
- fournir des recommandations relatives aux bonnes pratiques de laboratoire
- établir une méthode quantitative pour déterminer un opérateur unique ou plusieurs opérateurs ainsi que la précision globale et les intervalles de confiance des résultats analytiques
- fournir aux clients et aux utilisateurs des données des documents d'information sur la qualité des données
- mettre en oeuvre un mécanisme pour vérifier les opérations de laboratoire
- établir un cadre de travail pour les analyses de haut calibre
- fournir des énoncés de contrôle de la qualité pour appuyer les pratiques analytiques

SÉLECTION D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE

Il existe habituellement au moins plusieurs méthodes pour déceler la plupart des substances recherchées. Pour certains composés, on peut choisir parmi près d'une douzaine de méthodes. Par contre, pour d'autres composés, il n'en existe aucune (notamment pour certains des composés qui se trouvent sur la liste des composés à étudier dans le

cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés). Dans ce dernier cas, cela signifie habituellement que l'on n'a pas vérifié que certains des isomères spécifiques choisis comme des composés représentatifs de la pollution environnementale donnent un rendement acceptable avec l'une des méthodes couramment utilisées.

On peut souvent effectuer les analyses initiales avec diverses méthodes utilisées pour le dépistage sur le terrain. En utilisant initialement les méthodes de dépistage sur le terrain, on cherche à déterminer si le degré de pollution à un endroit donné est assez élevé pour justifier des analyses de laboratoire plus coûteuses (plus spécifiques et exactes). Les méthodes permettant de dépister une large gamme de composés, même si ces composés sont déterminés en tant que groupes ou homologues, sont utiles parce qu'elles permettent d'effectuer des mesures plus rapidement et à moins de frais qu'avec les analyses de laboratoire traditionnelles. En général, ces méthodes de dépistage moins spécifiques n'ont pas été incluses dans les présentes recommandations en raison de la nature préliminaires des données qu'elles fournissent. Toutefois, certaines des méthodes incluses dans le présent manuel sont aussi applicables au dépistage sur le terrain. Par exemple, les méthodes de chromatographie en phase gazeuse avec détecteurs à ionisation de flamme (p. ex., SM-6410B), ou détecteurs à capture d'électrons (p. ex., SM-6420B et EPA-505) ou d'autres détecteurs sélectifs peuvent être utilisés avec des appareils portatifs ou avec des appareils de laboratoire installés dans les laboratoires mobiles. Dans ces conditions, les analyses sont effectuées sur place et peuvent ainsi être aussi considérées comme des méthodes de dépistage sur le terrain, mais leur exactitude peut être équivalente à celle qui est obtenue dans un laboratoire traditionnel isolé.

Si on a le choix entre plusieurs méthodes, les principaux facteurs à prendre en considération pour déterminer laquelle convient le mieux à une situation donnée sont entre autres les suivants :

- disponibilité des appareils
- degré de confiance nécessaire
- interférences potentielles
- applicabilité de la méthode à la matrice

Ces facteurs ne sont pas indiqués par ordre de priorité car la priorité des considérations susmentionnées variera selon chaque situation.

L'un des premiers facteurs à considérer est certainement la disponibilité des appareils. Si, par exemple, la méthode choisie nécessite un spectromètre de masse et que le laboratoire n'en possède pas, alors il est clair qu'il faut choisir une autre méthode ou un autre laboratoire. Pour donner un autre exemple, si des colonnes de chromatographie en phase gazeuse spécifiques pourraient être nécessaires mais ne sont pas disponibles, alors on choisira de retarder les analyses jusqu'à ce que la colonne requise puisse être obtenue ou on utilisera une autre colonne et on vérifiera que tous les composés recherchés ont été séparés les uns des autres et se distinguent de toute interférence due aux échantillons.

Un autre des premiers facteurs à considérer est la matrice pour laquelle la méthode a été conçue. Certaines méthodes sont conçues pour des matrices aqueuses et d'autres, pour des matrices solides (sols ou sédiments). Les matrices aqueuses sont habituellement subdivisées en eau potable, en eau brute destinée à servir d'eau potable et en eaux usées industrielles. Le Programme national d'assainissement des lieux contaminés s'applique particulièrement aux échantillons d'eaux superficielles (rivières, lacs, cours d'eau) et d'eaux souterraines. Les eaux superficielles et les eaux souterraines sont des sources d'eau potable de sorte que toutes les méthodes qui mentionnent les eaux brutes devraient s'appliquer à n'importe lesquelles de ces eaux. En réalité, la plupart des méthodes diffèrent en ce qui concerne la préparation des échantillons de diverses matrices. Une fois qu'un échantillon a été préparé correctement conformément aux exigences de la matrice, les protocoles d'analyse instrumentale devraient pouvoir être utilisés, sous réserve d'une vérification appropriée de la précision et du biais dû à la plupart des autres méthodes apparentées.

Par exemple, dans le cas de la dieldrine, on dispose de méthodes qui sont applicables aux échantillons d'eau, mais pas aux échantillons de sol ni de sédiment. Si des échantillons de sol ou de sédiment étaient préparés à l'analyse suivant les étapes de l'extraction des échantillons indiquées dans la méthode de l'EPA 8270B, alors on pourrait analyser les extraits dans les conditions instrumentales (colonne de CG et détection des ions par spectrométrie de masse) indiquées dans la méthode standard 6410B. Toutefois, la précision et la distortion (de la récupération des échantillons préparés et des interférences liées à la méthode) devraient être déterminées à l'aide d'échantillons appropriés de contrôle de la qualité avant que des échantillons environnementaux puissent être analysés⁷.

La sélectivité n'est pas la même pour toutes les méthodes, ce qui influera sur le degré de confiance attribué à l'identification de composés spécifiques ainsi

que la possibilité d'obtenir des faux-positifs. Noter qu'il existe une différence importante entre la détection et l'identification. La détection consiste à déterminer si un signal produit à l'aide d'une méthode spécifique provient de l'échantillon et non d'un artefact dû au bruit de l'appareil, à une contamination de fond ou à d'autres types d'interférences. On présume souvent qu'un signal qui répond aux critères de détection et qui présente les caractéristiques de la substance recherchée (par exemple, un pic obtenu par chromatographie en phase gazeuse qui apparaît au temps de rétention correspondant à cette substance) révèle la présence de ce composé. Or, cela n'est pas nécessairement justifié. Il faut vérifier des caractéristiques multiples pour qu'une identification soit valable. Dans l'exemple susmentionné, en répétant les analyses avec une colonne différente de CG de manière à obtenir un second temps de rétention différent pour la substance recherchée qui puisse être comparée à un étalon, on peut vérifier l'identification. L'autre manière de vérifier l'identité d'un composé serait de vérifier la présence d'ions caractéristiques et leur rapport les uns par rapport aux autres si un spectromètre de masse sert de détecteur.

La sensibilité peut constituer un facteur important si l'on s'attend à ce que la concentration des substances recherchées soit très faible. La sensibilité variera d'une méthode à l'autre pour la plupart des composés recherchés. La sélection du détecteur est donc importante en ce qui concerne la sélection des composés organiques et la sélection de l'appareil (p. ex. plasma induit par haute fréquence par rapport à l'aspiration directe dans les appareils d'absorption atomique ou absorption atomique électrothermique) est importante dans le cas des métaux. Dans le cas des détecteurs pour analyse des composés organiques, les caractéristiques de sensibilité et de sélectivité doivent être pondérées l'une en fonction de l'autre. Un système expert appelé *GC Advisor*⁷ a été élaboré à partir de règles déduites des caractéristiques de divers détecteurs et du manuel intitulé *Principles of Environmental Analysis*⁴⁰ de l'American Chemical Society. Le système expert permet de mieux choisir un détecteur en se basant sur des réponses à des questions sur les besoins de l'utilisateur. Il fait également la synthèse des principaux avantages et inconvénients de chacun des détecteurs proposés.

SÉLECTION D'UN LABORATOIRE D'ANALYSE

Environnement Canada spécifie qu'il faut faire appel à des laboratoires certifiés par la Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories (CAEAL). Cet organisme à but non lucratif a été créé

en 1989 à l'initiative d'un certain nombre de laboratoires du gouvernement et de l'industrie avec l'objectif global d'améliorer la qualité de l'information obtenue en laboratoire nécessaire aux législateurs et aux décideurs pour l'élaboration des politiques et des règlements visant à protéger l'environnement du Canada.

Les trois grands objectifs de la CAEAL sont les suivants :

- améliorer continuellement la qualité des analyses de laboratoire au Canada
- constituer un forum national de communication et de dialogue entre les laboratoires
- assurer divers services pour aider l'industrie à améliorer ses produits et sa compétitivité

Parmi les services offerts par la CAEAL, on compte les programmes d'assurance et de contrôle de la qualité permettant de certifier et d'accréditer les laboratoires membres. La certification est la reconnaissance officielle par l'Association de la capacité du laboratoire d'analyse environnementale à effectuer des tests spécifiques. Cette reconnaissance officielle est basée sur une évaluation de la capacité du laboratoire et sur une évaluation de sa performance. Dans le cadre de ce programme, les laboratoires participants reçoivent des échantillons d'essai tous les six mois. Les résultats de l'analyse de ces échantillons sont soumis à CAEAL pour évaluation.

Bien que les échantillons actuels d'évaluation de la performance soient limités, on cherche à les multiplier de manière à inclure d'autres polluants dans l'eau et on inclura également un jour d'autres matrices importantes.

La CAEAL cherche également à étendre son programme pour inclure non seulement l'analyse d'échantillons, mais aussi des visites sur place pour observer le déroulement des analyses dans les laboratoires. On prépare actuellement des protocoles pour que des visites soient effectuées par des évaluateurs qualifiés. Les laboratoires qui seront conformes aux normes nationales à la suite d'inspections et d'analyses d'échantillons recevront une accréditation qui remplacera la certification actuellement offerte.

Peuvent devenir membres de la CAEAL des individus, des organismes, des groupes d'utilisateurs, des experts-conseils, des organismes industriels, des organismes de réglementation, des fournisseurs d'étalons et d'équipement de laboratoire et tous ceux

qui s'intéressent aux travaux effectués dans les laboratoires d'analyse environnementale. Pour obtenir de l'information sur CAEAL, s'adresser à :

Canadian Association for Environmental
Analytical Laboratories, Inc.
Pièce 532
1, rue Nicholas
Ottawa (Ontario)
K1N 7B7

Téléphone : (613) 562-2200
Télécopieur : (613) 562-2203

Un document intitulé *Practical Guide for Laboratory Analysis of Environmental Samples* est en cours de préparation à l'intention de la CAEAL et pour le ministère de l'Environnement de l'Ontario dans le cadre de la Stratégie municipale et industrielle de dépollution (SMID). On peut se procurer ce manuel auprès de la CAEAL. On encourage les laboratoires membres à suivre les recommandations qui y sont spécifiées.

IMPORTANCE DE LA COMMUNICATION ENTRE LE LABORATOIRE ET LE PERSONNEL SUR LE TERRAIN

Dans le chapitre qui précède, la relation entre les méthodes qui seront utilisées pour l'analyse des échantillons, la quantité d'échantillon à prélever et les exigences relatives à la conservation et à l'entreposage ont été traitées. L'importance de cette communication entre le personnel chargé de l'échantillonnage et le personnel du laboratoire devient évidente lorsqu'on examine les nombreuses méthodes différentes résumées dans le Volume II. Si les échantillons ne sont pas prélevés, conservés et entreposés comme il le faut avant l'analyse, alors la validité des résultats de l'analyse est compromise à cause des incertitudes qui s'ensuivent. Si les quantités d'échantillon prélevées ne sont pas suffisantes, alors la sensibilité documentée dans la méthode ne sera pas atteinte. Habituellement, le laboratoire qui est responsable de l'analyse est aussi responsable de fournir des bouteilles pour les échantillons, des agents de conservation et des instructions claires sur le prélèvement des échantillons car il est très complexe de réunir de nombreuses fractions différentes d'un échantillon destiné à être soumis au dosage de substances très variées.

Sommaires des méthodes d'analyse

MÉTHODES D'ANALYSE RECOMMANDÉES

Il existe habituellement plusieurs méthodes d'analyse applicables à chacune des substances recherchées dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés (tableau 15). Pour certains composés, il n'existe toutefois pas de méthode connue; ces composés sont parfois des isomères de composés analogues pour lesquels il existe des méthodes vérifiées.

Les méthodes dont l'application est recommandée dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés ont été choisies en fonction des critères suivants :

Critères généraux

Pour que les méthodes d'analyse recommandées soient largement utilisées par les divers laboratoires, elles doivent être jugées scientifiquement valables par les pairs et être publiées de manière à pouvoir être facilement retrouvées par l'utilisateur qui cherche à obtenir plus de détails. En effet, un grand nombre des méthodes actuellement utilisées sont inédites, non présentées sous forme de publication et il est possible qu'elles présentent des lacunes en ce qui concerne des caractéristiques importantes comme les exigences du contrôle de la qualité, les limites de détection, l'exactitude et la précision prévues. Ces méthodes et leurs sources sont indiquées dans le Volume II.

Méthode des composés organiques

Les méthodes faisant appel à des détecteurs hautement sélectifs (p. ex. les spectromètres de masse) ont été choisies de préférence à celles qui faisaient appel à des détecteurs moins sélectifs (capture d'électrons, photoionisation, etc.). Certaines méthodes autres que la spectrométrie de masse ont été choisies pour permettre d'effectuer des analyses moins

coûteuses appropriées dans le cas de la surveillance. Les méthodes avec CG sur colonne capillaire ont été généralement choisies de préférence à la CG sur colonne garnie en raison de la meilleure résolution offerte par les colonnes capillaires. Des méthodes applicables à la fois aux matrices solides et aqueuses ont été choisies de préférence à celles qui ne pouvaient s'appliquer qu'à l'un ou l'autre. Des méthodes qui s'appliquent à la fois aux sols et aux sédiments ou qui s'appliquent à la fois aux eaux superficielles et aux eaux souterraines ont été choisies de préférence aux méthodes qui ne s'appliquaient qu'à un seul type de matrice lorsqu'on a dû choisir entre des méthodes applicables à divers matrices solides et entre des méthodes applicables à diverses matrices liquides.

Méthodes applicables aux métaux

On a choisi lorsque c'était possible des techniques de spectrométrie d'absorption atomique (AA) et à plasma induit par haute fréquence. Des méthodes tirées de l'ouvrage intitulé *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* ont été sélectionnées de préférence aux méthodes de l'EPA lorsqu'elles étaient comparables car il s'agit d'un recueil plus commode des méthodes intégrales.

PRINCIPAUX GROUPES DE SUBSTANCES RECHERCHÉES

Les substances recherchées dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés se divisent en huit groupes principaux. La répartition de ces composés à l'intérieur de ces groupes n'est pas toujours conforme à la logique au point de vue analytique; dans les propos qui suivent, on notera une certaine redondance qui est cependant nécessaire pour rester dans le cadre de travail pré-établi par le gouvernement pour ces composés.

Tableau 15. Substances du Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Paramètres généraux

pH
Conductivité
Taux d'adsorption du sodium

Paramètres inorganiques

antimoine
arsenic
baryum
béryllium
bore (soluble dans l'eau chaude)
cadmium
chrome (+6)
chrome (total)
cobalt
cuivre
cyanure (libre)
cyanure (total)
fluorure (total)
plomb
mercure
molybdène
nickel
sélénium
argent
soufre (élémentaire)
thallium
étain
vanadium
zinc

Hydrocarbures aromatiques

monocycliques

benzène
chlorobenzène
éthylbenzène
1,2-dichlorobenzène
1,3-dichlorobenzène
1,4-dichlorobenzène
styrène
toluène
xylène (mélange non spécifié)
o-xylène
m-xylène
p-xylène

Hydrocarbures aromatiques

polycycliques (HAP)

benzo(a)anthracène
benzo(a)pyrène
benzo(b)fluoranthène
benzo(k)fluoranthène
dibenz(a,h)anthracène
indéno(1,2,3,-c,d)pyrène
naphthalène
phénanthrène
pyrène

Composés phénoliques

2,4-diméthylphénol
2,4-dinitrophénol
2-méthyl-4,6-dinitrophénol
2-nitrophénol
4-nitrophénol
phénol
crésol (mélange non spécifié)
2-crésol
3-crésol
4-crésol
2-chlorophénol
3-chlorophénol
4-chlorophénol
2,3-dichlorophénol
2,4-dichlorophénol
2,5-dichlorophénol
2,6-dichlorophénol
3,4-dichlorophénol
3,5-dichlorophénol
2,3,4-trichlorophénol
2,3,5-trichlorophénol
2,3,6-trichlorophénol
2,4,5-trichlorophénol
2,4,6-trichlorophénol
3,4,5-trichlorophénol
2,3,4,5-tétrachlorophénol
2,3,4,6-tétrachlorophénol
2,3,5,6-tétrachlorophénol
pentachlorophénol

Autres paramètres organiques

aliphatiques non chlorés (individuellement)
esters de l'acide phtalique (individuellement)
phtalate de benzyle et de n-butyle
phtalate de di-n-butyle
phtalate de diéthyle
phtalate de bis(2-éthylhexyle)
phtalate de diméthyle
phtalate de di-n-octyle
quinoléine
thiophène

Pesticides

aldrine et dieldrine
chlordane
DDT
endrine
heptachlore (+métabolites)
lindane
méthoxychlore

carbaryle
carbofurane
2,4-D diazinon
parathion
diquat
paraquat

Hydrocarbures chlorés

chloroforme
1,1-dichloroéthane
1,2-dichloroéthane
1,1-dichloroéthène
cis-1,2-dichloroéthène
trans-1,2-dichloroéthène
dichlorométhane
1,2-dichloropropane
cis-1,2-dichloropropène
trans-1,2-dichloropropène
1,1,2,2-tétrachloroéthane
tétrachloroéthène
tétrachlorure de carbone
1,1,1-trichloroéthane
1,1,2-trichloroéthane
trichloroéthène
1,2,3-trichlorobenzène
1,2,4-trichlorobenzène
1,2,5-trichlorobenzène
1,3,5-trichlorobenzène
1,2,3,4-tétrachlorobenzène
1,2,3,5-tétrachlorobenzène
1,2,4,6-tétrachlorobenzène
pentachlorobenzène
hexachlorobenzène
hexachlorocyclohexane
Aroclor 1242
Aroclor 1248
Aroclor 1254
Aroclor 1260
2,3,7,8-T₄CDD
1,2,3,7,8-P₅CDD
1,2,3,4,7,8-H₆CDD
1,2,3,7,8,9-H₆CDD
1,2,3,6,7,8-H₆CDD
1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD
O₈CDD
2,3,7,8-T₄CDF
2,3,4,7,8-P₅CDF
1,2,3,7,8-P₅CDF
1,2,3,4,7,8-H₆CDF
1,2,3,7,8,9-H₆CDF
1,2,3,6,7,8-H₆CDF
2,3,4,6,7,8-H₆CDF
1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF
1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF
8CDF

Voici les huit principaux groupes de composés recherchés :

- variables générales
- variables inorganiques
- hydrocarbures aromatiques monocycliques
- composés phénoliques
- hydrocarbures aromatiques polycycliques
- hydrocarbures chlorés
- pesticides
- autres paramètres organiques

La description de chacun de ces groupes qui suit est accompagnée de remarques générales sur l'applicabilité des méthodes recommandées et sur les problèmes éventuels à noter lors de leur utilisation.

Variables générales

Ce groupe est constitué non pas de composés individuels, mais plutôt de paramètres de qualité de l'eau ou de propriétés physiques caractéristiques.

On a choisi deux méthodes instrumentales pour mesurer le pH : EPA-9040A pour les échantillons aqueux et EPA-9045A pour les sols et les déchets. Cette dernière devrait aussi être satisfaisante pour analyser des sédiments qui ne sont pas spécifiquement mentionnés comme étant une matrice appropriée.

Une méthode conductimétrique, EPA-9050A, a été sélectionnée pour les échantillons aqueux. Il n'existe pas de méthode conductimétrique pour les échantillons de sols et de sédiments car cette technique ne s'applique qu'aux échantillons d'eau.

Variables inorganiques

La méthode EPA-6010A, à couplage inductif (ICP ou par émission de plasma avec de l'argon) est généralement considérée comme étant la plus utile puisqu'elle permet de détecter 16 des 24 composés de ce groupe (tableau 12) et qu'elle peut s'appliquer à des échantillons liquides et solides. Certaines méthodes tirées de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* ont été sélectionnées pour le dosage des métaux dans l'eau; le numéro de ces méthodes est précédé du suffixe SM dans ce qui suit.

La méthode SM-3111B est une méthode d'absorption atomique par aspiration directe (AA) couramment utilisée pour un grand nombre des métaux dans des échantillons d'eau et la méthode SM-3113B est une méthode complémentaire faisant appel à une source d'énergie thermoélectrique (four graphite) plutôt qu'à une flamme.

La méthode SM-3120B est une méthode ICP qui est analogue à la méthode EPA-6010A décrite ci-haut sauf que, contrairement à la méthode de l'EPA, son application est limitée aux échantillons d'eau.

Il existe deux autres variations de la technique d'absorption atomique à savoir les méthodes SM-3111D et SM-3114B. Ces méthodes sont utilisées pour le dosage par AA des métaux ne pouvant être détectés au moyen des méthodes d'AA d'application plus générale susmentionnées (SM-3111B et SM-3113B). Le baryum, le béryllium, le molybdène et le vanadium présents dans l'eau sont dosés par la méthode SM-3111D alors que l'arsenic et le sélénium présents dans l'eau sont analysés par la méthode SM-3114B. On a résumé trois méthodes à la vapeur froide permettant de doser le mercure : SM-3112B pour le mercure dans les eaux superficielles ou dans les eaux souterraines, EPA-7470A pour le mercure dans les eaux souterraines et EPA 7471A pour le mercure dans les sols et les sédiments. Bien que les eaux superficielles ne soient pas mentionnées comme matrice à laquelle la méthode EPA-7470A peut être appliquée, elles devraient donner d'aussi bons résultats avec des échantillons de lacs ou de cours d'eau et avec des échantillons d'eaux souterraines si l'on suit les mêmes étapes de préparation des échantillons.

Les cyanures totaux et les cyanures dosables peuvent être détectés dans des échantillons aqueux (notamment dans des extraits de sol ou de déchets) à l'aide de la méthode EPA-9012. Il s'agit d'un dosage colorimétrique pouvant être effectué de manière manuelle ou automatique. Pour doser les fluorures dans des échantillons aqueux, on peut faire appel à la méthode EPA-340.2, une méthode potentiométrique faisant appel à des électrodes spécifiques.

Hydrocarbures aromatiques monocycliques

Les méthodes EPA-8240B et EPA-8260A sont celles qui s'appliquent le mieux de manière générale à ce groupe de composés parce qu'elles permettent de les doser tous (tableau 12) dans les quatre matrices en question (eaux superficielles, eaux souterraines, sols et sédiments). Ces deux méthodes font appel à des techniques de CG/SM à chambre d'injection qui se différencient surtout de la manière suivante : la méthode EPA-8240B fait appel à une colonne à CG garnie pour séparer les composés alors que la méthode

EPA-8260A fait appel à une colonne capillaire à haute résolution. La méthode EPA-8240B est la seule qui permette de doser spécifiquement les xylènes en tant que mélange non spécifié parce que la résolution de ces composés est faible lorsqu'on utilise une colonne garnie. Toutes les autres méthodes recommandées (EPA-524.2, EPA-502.2 et EPA-8260A) font appel à des colonnes capillaires dont la capacité de résolution supérieure permet de séparer les trois isomères du xylène.

La méthode EPA-524.2 susmentionnée fournira également de bonnes données analytiques par CG/SM sur colonne capillaire et spectrométrie de masse à faible résolution. Bien que son application soit limitée à des échantillons aqueux, elle peut être choisie de préférence à la méthode EPA-8260A lorsque seuls des échantillons d'eau doivent être analysés.

La méthode EPA-502.2 est recommandée en tant que méthode moins coûteuse, mais aussi moins spécifique, pouvant être utilisée dans des situations de surveillance, c.-à-d. pour caractériser et déceler les substances recherchées dont la présence a déjà été établie avec l'une des méthodes de spectrométrie de masse susmentionnées, ce qui permettra de surveiller leur présence au moyen de méthodes d'analyse moins coûteuses. Cette méthode fait appel à un détecteur à photoionisation (DPI) monté en série avec un détecteur d'électroconductivité (DELC) et une colonne capillaire de CG haute résolution servant à séparer les composés. Le DPI sert à déceler tous les hydrocarbures aromatiques monocycliques visés par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés. Comme dans le cas des deux autres méthodes de spectrométrie de masse qui font appel à des colonnes capillaires, les trois isomères du xylène sont mesurés individuellement si bien que si l'on n'a besoin que de données sur les xylènes totaux dans un mélange non spécifié, on peut obtenir ces données en faisant la somme des concentrations obtenues pour chaque isomère du xylène. Parmi les méthodes pouvant s'appliquer à ce groupe, décrit ci-après, on compte les méthodes SM-6410B et EPA-8260.

Composés phénoliques

Les composés phénoliques se divisent en deux groupes : les phénols non chlorés (individuellement) et les chlorophénols (individuellement). Il existe 9 phénols non chlorés et 19 chlorophénols qui sont spécifiés comme étant des substances recherchées (tableau 12). Le terme « chlorophénols » désigne tous les isomères du chlorophénol, du dichlorophénol, du trichlorophénol et du tétrachlorophénol ainsi que le pentachlorophénol. Le problème qui s'est posé pendant les enquêtes portant sur les méthodes utilisées pour doser ces composés dans des échantillons environnementaux

réside dans le fait que plusieurs des chlorophénols et le crésol ne sont habituellement pas dosés; il n'existe donc de données spécifiques sur aucune des méthodes portant sur ces composés. Les chlorophénols spécifiques pour lesquels on ne dispose pas de méthode sont les suivants :

- 3-chlorophénol
- 4-chlorophénol
- 2,3-dichlorophénol
- 2,5-dichlorophénol
- 3,4-dichlorophénol
- 3,5-dichlorophénol
- 2,3,4-trichlorophénol
- 2,3,5-trichlorophénol
- 2,3,6-trichlorophénol
- 2,4,5-trichlorophénol
- 3,4,5-trichlorophénol
- 2,3,4,5-tétrachlorophénol
- 2,3,5,6-tétrachlorophénol

Chacune des méthodes décrites ci-après devrait être acceptable pour ce qui est du dosage des chlorophénols susmentionnés et des crésols. Toutefois, ces méthodes doivent être validées pour permettre l'analyse de ces phénols et crésols.

La méthode généralement la plus utile dans le cas des composés phénoliques est la méthode EPA-8270B parce qu'elle s'applique à la fois à des échantillons aqueux et solides (sols/sédiments). Les eaux souterraines sont spécifiquement indiquées comme exemple de matrice à laquelle cette méthode peut s'appliquer et, bien que les eaux superficielles ne soient pas spécifiquement indiquées, elles pourront également être analysées de manière complète de cette façon, sans exception. Pour cette méthode, on fait appel à des colonnes capillaires de CG haute résolution et à la spectrométrie de masse à faible résolution. Noter qu'il s'agit de la seule méthode d'application générale dont l'utilisation est recommandée avec les sols et les sédiments.

Deux autres méthodes sont recommandées dans le cas des échantillons aqueux : SM-6410B et SM-6420B. À beaucoup d'égards, la méthode SM-6410B est analogue à la méthode EPA-8270B, mais elle est plus limitée en ce sens qu'elle fait appel à une colonne de CG garnie (avec pouvoir de séparation plus faible) et ne s'applique qu'à des matrices aqueuses. À des fins de surveillance, la méthode SM-6420B peut parfois se révéler utile. Elle fait aussi appel à une colonne garnie et elle est limitée à des échantillons d'eau. On peut utiliser avec cette méthode soit un détecteur à ionisation de flamme (DIF) soit un détecteur à capture d'électrons (DCÉ). Ces deux détecteurs sont très peu sélectifs et les données seront sujettes à des interférences faussement positives si les échantillons d'eau contiennent de nombreux composés. Toutefois, s'il s'agit d'échantillons relativement peu complexes, cette méthode peut fournir des données de surveillance économiques. L'utilisation de l'une ou l'autre de ces deux méthodes moins sélectives présente l'inconvénient susmentionné dans le cas des composés phénoliques pour lesquels il n'existe aucune information, c.-à-d. qu'il faudra effectuer une validation complète de chaque méthode avant de pouvoir l'appliquer à ces composés.

Le crésol est un mélange des trois isomères suivants : 2-crésol, 3-crésol et 4-crésol. On ne spécifie pas si le dosage du crésol total est souhaité ni si l'analyse de chaque isomère est nécessaire.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Le Programme national d'assainissement des lieux contaminés a inclus dans ce groupe neuf composés spécifiques (tableau 12). La méthode EPA-8270B, décrite ci-haut, permet également de doser tous ces composés, mais elle est plus limitée puisqu'elle fait appel à une colonne de CG garnie et ne s'applique qu'à des échantillons d'eau. Bien qu'elle ait été mise au point en vue d'analyses des eaux usées, elle sera tout à fait applicable à des échantillons d'eaux superficielles et d'eaux souterraines provenant de lieux contaminés.

Un de ces composés, le naphthalène, peut être dosé avec n'importe laquelle des méthodes suivantes : EPA-524.2, EPA-502.2, SM-6210D ou EPA-8260.

Hydrocarbures chlorés

Le groupe de composés le plus important est constitué de 47 hydrocarbures chlorés (tableau 12). Il s'agit d'un groupe diversifié constitué de composés aliphatiques chlorés, de chlorobenzènes, de BPC et de dioxines et furanes chlorés. En raison de la nature diversifiée de ces composés, il n'existe pas de méthode unique qui s'applique à tous.

Les méthodes EPA-524.2 et EPA-502.2 susmentionnées s'appliquent à de nombreux hydrocarbures chlorés volatils. De même, les méthodes EPA-8240B et EPA-8260 s'appliquent à un grand nombre de ces mêmes composés dans les échantillons d'eau, de sols et de sédiments. La méthode EPA-8270B s'applique à certains des hydrocarbures chlorés moins volatils ainsi qu'à certains BPC (Aroclors 1242-1260) dans des matrices aqueuses et solides. De plus, la méthode SM-6410B s'applique aux BPC, au 1,2,4-trichlorobenzène et à l'hexachlorobenzène. Toutefois, il faudrait noter que seules les méthodes EPA-524.2 et EPA-502.2 s'appliquent au cis-1,2-dichloroéthène; il n'existe donc pas de méthode validée pour doser ce composé dans les sols et les sédiments. De plus, seule la méthode EPA-8240B s'applique au dosage du cis- et du trans-1,2-dichloropropène dans les sols et les sédiments; les méthodes EPA-524.2 et EPA-502.2 peuvent être utilisées pour des échantillons d'eau, mais pas pour des échantillons de sols ni de sédiments.

La méthode EPA-8290 permet de doser toutes les dioxines et tous les furanes dans des échantillons d'eau, de sol et de sédiments. Cette méthode fait appel à des colonnes capillaires de CG haute résolution et à la spectrométrie de masse haute résolution. Elle est donc très sensible, très sélective, très bonne et aussi plus coûteuse que les autres méthodes. On peut aussi utiliser la méthode EPA-8280. Comme avec cette méthode on utilise des colonnes capillaires de CG haute résolution avec spectrométrie de masse faible résolution, elle est moins coûteuse; les laboratoires disposant des appareils voulus sont donc plus nombreux. Toutefois, une hexachloro-p-dioxine et cinq des isomères chlorés du furane ne sont pas couverts par cette méthode. Il faudrait donc valider la méthode EPA-8280 pour le dosage de ces composés.

En plus des problèmes susmentionnés, aucune des méthodes susmentionnées ne permet de doser les six composés chlorés suivants :

- 1,2,5 - trichlorobenzène
- 1,3,5 - trichlorobenzène
- 1,2,3,4 - tétrachlorobenzène
- 1,2,3,5 - tétrachlorobenzène
- 1,2,4,6 - tétrachlorobenzène
- hexachlorocyclohexane

Bien qu'ils ne soient pas spécifiquement indiqués, les cinq benzènes chlorés viennent de la désignation des tous les isomères du trichlorobenzène, de tous les

isomères du tétrachlorobenzène et du pentachlorobenzène. Il n'y a qu'un seul isomère du pentachlorobenzène et la méthode EPA-8270B permet de le doser dans des matrices liquides et solides. Toutefois, les cinq isomères de benzène chloré et l'hexachlorocyclohexane devront être rayés de la liste des composés recherchés autrement il faudra valider leur dosage au moyen de l'une ou l'autre des méthodes utilisées (p. ex. EPA-8270B, EPA-524.2, EPA-502.2 ou SM-6410B). L'hexachlorocyclohexane possède 22 isomères dont l'un (lindane) est aussi couvert dans le groupe des pesticides. Donc, si l'on peut considérer le lindane (isomère le plus courant qui soit commercialement utilisé), alors il ne sera pas nécessaire de créer un groupe distinct pour l'hexachlorocyclohexane.

Pesticides

Les pesticides (tableau 12) constituent un autre groupe de composés diversifiés au point de vue moléculaire et donc analytique. Cinq d'entre eux peuvent être dosés (dans des échantillons d'eau uniquement) à l'aide de la méthode SM-6410B décrite ci-haut. On peut doser neuf des pesticides dans des échantillons d'eau, de sol ou de sédiment en appliquant la méthode EPA-8270B. Un certain nombre de méthodes applicables aux pesticides ne s'appliquent qu'à quelques pesticides à la fois et seulement à une matrice d'eau (p. ex., EPA-505, EPA-507, EPA-515.1, EPA-531.1, etc.).

Autres paramètres organiques

Ce groupe est constitué de composés aliphatiques non chlorés (individuellement), d'esters d'acide phtalique (individuellement), de quinoléine et de thiophène. Dans les deux derniers cas, il s'agit de composés individuels. Par contre, il existe des centaines d'esters d'acide phtalique et des milliers de chaînes aliphatiques non chlorées.

Comme les esters de phtalate n'ont pas été spécifiés, six composés représentatifs ont été sélectionnés en fonction des méthodes existantes et de leur présence dans des échantillons environnementaux. Il s'agit des composés suivants :

- phtalate de diméthyle
- phtalate de diéthyle
- phtalate de di-n-butyle
- phtalate de di-n-octyle
- phtalate de bis(2-éthylhexyle)
- phtalate de n-butyle et de benzyle

Tous ces composés peuvent être dosés suivant la méthode EPA-8270B pour les échantillons d'eau, de sol et de sédiment ou la méthode SM-6410B pour les échantillons d'eau souterraine et les échantillons d'eau superficielle.

Le dosage des chaînes aliphatiques non chlorées (individuelles) pose un problème difficile qui vient du caractère vague de la définition de cette expression. Il faut définir plus clairement les composés représentatifs (p. ex. pentane, hexane, heptane, octane, etc.) ou bien un groupe non spécifique de composés comme les hydrocarbures de pétrole totaux avant de pouvoir recommander des méthodes d'analyse.

SOMMAIRE

Les méthodes recommandées dans le présent manuel ne devraient pas être considérées comme étant restrictives, mais plutôt comme étant des suggestions préférables en l'absence de raisons motivant un autre choix. Le but recherché est ici de limiter à quelques unes le nombre de méthodes que les laboratoires utilisent de sorte que l'information produite soit plus comparable. Toutefois, dans certaines circonstances, un laboratoire ou un directeur de projet peut être amené à choisir des méthodes différentes. Par exemple :

- On peut vouloir utiliser des analyses exploratoires ou de dépistage sur le terrain plus rapides et moins coûteuses que de nombreuses méthodes recommandées dans ce document. De telles méthodes peuvent être appropriées si l'on peut atteindre des objectifs de qualité des données acceptables avec des niveaux de confiance plus faibles pour les données qualitatives ou quantitatives.
- On fait actuellement des progrès dans le domaine de la préparation et de l'analyse des échantillons et dans certains cas d'autres méthodes que celles qui sont mentionnées ici peuvent se révéler plus efficaces et rentables.
 - Des techniques d'extraction avec des micro-ondes sont actuellement en cours d'évaluation et dans le cas de certains métaux à doser dans certaines matrices comme les sols et les sédiments, elles pourraient bientôt être choisies dans le cas de certaines préparations d'échantillons.
 - Des techniques de microextraction peuvent parfois être préférables dans le cas de certains composés organiques hydrophobes (particulièrement les composés organiques volatils) par rapport aux techniques traditionnelles de capture et piégeage.

Ainsi, les utilisateurs du présent manuel devraient envisager les méthodes recommandées ici comme étant préférables à moins qu'ils n'aient de raison d'en utiliser d'autres. Lorsque d'autres méthodes ou modifications sont utilisées, si le raisonnement motivant un changement et une documentation décrivant clairement la ou les méthodes utilisées sont enregistrées, alors les données produites par cette étude devraient pouvoir

être comparées aux données des autres études en ce qui concerne les niveaux de confiance et les objectifs de qualité des données.

Le Volume II contient un résumé de chacune des méthodes choisies. Ce volume existe sous forme de copie papier et sur disquette.

Gestion des données

PRATIQUES D'ASSURANCE DE LA QUALITÉ

En gestion des données, les pratiques d'assurance de la qualité comportent un certain nombre de processus et de protocoles systématiques visant à offrir un cadre de travail qui permette de fournir des mesures environnementales de qualité avec un degré élevé de crédibilité. Dans les chapitres précédents, on a traité des exigences relatives au prélèvement et à l'analyse des échantillons provenant de diverses matrices environnementales afin d'obtenir des données de bonne qualité. Lorsque ces opérations ont été effectuées avec succès, alors l'étape finale consiste à gérer les données de manière globale.

À partir du début de l'opération d'échantillonnage jusqu'à l'étape de l'analyse, de l'évaluation et de l'interprétation, on doit disposer de documentation claire et précise sur les principes et les recommandations d'assurance et de contrôle de la qualité couvrant tous les aspects du prélèvement des données.³

Un programme d'assurance de la qualité des données bien conçu et exhaustif peut faciliter non seulement l'évaluation des données liées au projet, mais aussi l'évaluation des projet eux-mêmes, notamment celle du Programme national d'assainissement des lieux contaminés. Les éléments de gestion des données sont les suivants :

- traitement des données, notamment arrondissement des données et traitement des chiffres significatifs
- "transmission des données, notamment la transmission électronique
- "évaluation des données, notamment interprétation, consignation et préparation de rapports par le laboratoire

ENREGISTREMENT DES DONNÉES ET DOCUMENTATION

Dans la documentation, il faut inclure les processus utilisés dans les calculs; les corrections requises; l'ajustement à des conditions standard; la normalisation des données; les programmes utilisés; les méthodes statistiques utilisées pour présenter les données; la méthode d'évaluation des limites d'incertitude; les corrections apportées pour tenir compte des erreurs systématiques et la source de toutes les constantes employées dans les calculs³.

Les données sous la forme de tableaux, d'enregistrements sur les appareils et d'imprimés devraient porter des numéros d'identification appropriés et être mises à jour de manière conforme aux bonnes pratiques de tenue des registres. Les registres de laboratoire doivent indiquer l'emplacement de ces registres et les identifier. De plus, tous les étalonnages et les standardisations devraient être totalement documentés et les méthodes d'étalonnage et de standardisation utilisées pour ces données devraient pouvoir être facilement retracées³.

L'inspection systématique et l'examen périodique des notes et principaux registres analogues permettront de garantir la qualité générale de leur contenu. Les changements ou révisions apportés aux notes doivent

être justifiés et documentés. Pour apporter un changement, il faut rayer l'entrée originale et la remplacer par la nouvelle valeur. La personne qui apporte le changement devrait indiquer ses initiales et expliquer la raison du changement. L'effacement des registres ou des données ne devrait pas être permis³.

Il faut aussi documenter les registres de l'entretien de l'équipement. L'entretien de routine peut être indiqué par des étiquettes apposées sur l'équipement. Les travaux d'entretien qui entraînent une modification de l'équipement doivent être décrits de manière suffisante et consignés dans le manuel d'instruction de l'équipement en question. De même, les registres préparés sur le terrain et en laboratoire devraient être conservés dans des dossiers permanents et des cahiers de notes reliés sont de beaucoup préférables aux cahiers de notes à feuilles mobiles³.

Le fait de recueillir de l'information d'appui (données auxiliaires) pendant toutes les phases du programme de mesure constitue une excellente pratique parce qu'il peut devenir nécessaire d'utiliser cette information pendant le processus d'interprétation des données.

L'information suivante peut être considérée comme des données auxiliaires :

- tableau des données et imprimés
- registre de performance de l'équipement
- registres d'étalonnage
- registres de fonctionnement
- conditions environnementales avant et pendant l'échantillonnage
- registre de comparaison des mesures
- registre de contrôle de la qualité et de vérification des systèmes
- registres des mesures correctives

Des données auxiliaires devraient être prélevées tout au long du programme de mesure et elles devraient être revues périodiquement. Ces données sont importantes pour déterminer la validité des données fournies par le programme de mesures. Par exemple, des données auxiliaires ou de soutien pourraient servir à décider si une valeur aberrante est valable ou s'il s'agit d'un artéfact.³ La présence de conditions inhabituelles

devrait toujours être indiquée sur les registres des données obtenues sur le terrain.

GARDE ET TRANSFERT DES DONNÉES

La garde et le transfert des données peut aujourd'hui se faire sous deux formes; sous forme physique ou dactylographiée pouvant être signée et être conservée dans des classeurs et sous forme électronique, les données constituant ainsi des éléments de la base de données et des fichiers informatisés.

Les objectifs d'assurance de la qualité pour la garde des données sont d'assurer que les opérations de traitement des données sont conformes à des principes et à des méthodes de gestion des données bien organisés et que toute l'information pertinente apparaît sur tous les fichiers ou les bases de données soumises à des études de contrôle de la qualité.

L'assurance de la qualité en ce qui concerne la garde des données devrait comporter les éléments suivants :

- élaboration d'un système de chaîne de possession pour les données acquises, notamment des voies électroniques de communication des données
- utilisation de formulaires simples et explicites pour retracer les échantillons et les laboratoires
- mise en oeuvre d'une méthode pour autoriser des changements à des bases de données de contrôle de la qualité lorsque des corrections et des modifications des données sont justifiées
- mise en oeuvre de vérification pour s'assurer que les bases de données de contrôle de la qualité sont toujours complètes

L'assurance de la qualité pour le transfert des données devrait comprendre les éléments suivants :

- un mécanisme et un calendrier pour le transfert des données pour garantir que la présentation des rapports et des bandes de données sont appropriées
- de transfert des données dans un manuel de contrôle de la qualité opérationnel
- utilisation de formulaires pour consigner les données et de bonnes méthodes d'entrée des données pour s'assurer que les données indiquées sont

correctes et complètes et transmises suivant toutes les phases du programme de contrôle de la qualité

- transfert complet et exact des données à travers toutes les étapes des programmes de contrôle de la qualité
- établir des méthodes et des protocoles pour assurer et faciliter le transfert des données, notamment un mécanisme permettant de retracer les données pour pouvoir repérer à tout moment l'emplacement de tout élément ou bloc de données

D'autres méthodes de contrôle de la qualité pour la transmission électronique des données sont traitées ci-après dans la section intitulée manutention et transmission des données .

VALIDATION DES DONNÉES

La validation des données est un élément essentiel de l'assurance de la qualité des données. Elle permet de passer en revue un ensemble de données d'après une série de critères de sorte que l'on puisse s'assurer que les données en question conviennent à l'utilisation souhaitée. Le processus de validation comprend non seulement l'identification ou le marquage des données douteuses, mais aussi la recherche d'anomalies apparentes. Plusieurs des étapes plus importantes de la validation des données sont brièvement exposées ci-après. Elles sont traitées de manière exhaustive dans un rapport récent d'Environnement Canada³.

Contrôles de validation

Des contrôles de validation pour les données recueillies au sujet d'un lieu contaminé devraient comprendre les données suivantes :

- Identification des données
- Événements inhabituels
- Erreurs de transmission
- Continuité temporelle
- Données marquées ou rejetées
- Vérification des erreurs dans le traitement automatique des données

- Graphiques de contrôle
- Vérifications de la cohérence des échantillons
- Équilibres ioniques

Identification des données

Il s'agit d'entrées comme la date d'échantillonnage ou de l'analyse, de l'emplacement, de l'identification du laboratoire, des numéros de code des échantillons, des numéros d'identification de la méthode d'analyse, etc. Cette dernière entrée devrait aussi inclure l'identification d'échantillons de contrôle de la qualité qui ont été analysés avec une série d'échantillons environnementaux, la présence de limites de détection de la méthode et d'intervalles d'incertitude dans les données (valeurs + ou - encadrant les données analytiques).

Événements inhabituels

Il s'agit entre autres d'information sur l'échantillonnage (comme le mauvais temps, la présence de nappes d'huile sur l'eau qui est échantillonnée, etc.) et d'information analytique (p. ex. remarquer une détérioration dans la résolution des pics de CG, une source d'ions sales dans le spectromètre de masse, etc.).

Erreurs de transmission

Dans le cas des systèmes par écrit, il suffit de vérifier qu'il n'y a pas eu d'erreur lorsque les données ont été recopiées. Dans le cas du traitement électronique des données et de la télémétrie des données, on peut faire des vérifications pour s'assurer que les données n'ont pas été changées au moment du processus de transmission et de transfert³.

Continuité temporelle

Il s'agit de vérifier la continuité en ce qui concerne le temps, de rechercher des bris, des irrégularités ou des vides, etc.

Données marquées ou rejetées

Il s'agit d'établir un plan pour marquer les données douteuses. Le rejet des données devrait être basé sur plusieurs critères, notamment sur des erreurs numériques, sur des erreurs dues à l'arrondissement des données, sur des valeurs anormales, sur des déséquilibres ioniques et sur des déséquilibres de masse, etc.

Vérification des données dans le traitement automatique des données

Il s'agit de vérifications internes, historiques et parallèles de la cohérence des données. Des erreurs de traitement sont habituellement causées par des lacunes dans les programmes qui traitent les fichiers de données, effectuent des calculs mathématiques et présentent les résultats obtenus. L'une des méthodes standard pour rechercher des erreurs de traitement consiste à constituer une série de données petite, mais typique, à traiter les données de manière appropriée et à effectuer des calculs à la main et à comparer ces résultats avec les résultats obtenus à partir du système de traitement des données³.

Graphiques de contrôle

Ces graphiques doivent être maintenus suivant un mode temps réel dans la mesure du possible s'ils doivent être les plus efficaces dans la validation des données. Ainsi, des mesures correctives doivent être prises dès que des problèmes sont décelés, ce qui offrira aussi la possibilité de réduire au minimum les données anormales produites par des opérations désordonnées³.

Vérification de la cohérence des échantillons

Ces vérifications aideront à déterminer la validité d'un échantillon donné en étudiant les relations entre les espèces chimiques individuelles présentes dans l'échantillon. Elles font appel à des relations entre des paramètres mesurés et calculés liés à la chimie de la solution³.

Équilibre ionique

Dans un échantillon donné, la somme théorique des anions doit être égale à celle des cations lorsque ces deux valeurs sont exprimées en milliequivalents par litre. En pratique, toutefois, les sommes sont rarement égales à cause de variations dans l'analyse. Cette inégalité augmente au fur et à mesure que la concentration ionique augmente³. Une autre source d'erreur dans l'équilibre ionique peut survenir uniquement parce que les ions importants traditionnels sont considérés. À moins que tous les ions ne soient mesurés (ce qui est rarement le cas), il y aura des erreurs dans les valeurs utilisées à titre de comparaison.

Intégralité et représentativité

L'intégralité est aussi un facteur qui influe sur la validité des données. Pour l'évaluer, on mesure la quantité de données valables obtenues au moyen d'un système de mesure et on l'exprime en pourcentage du nombre de mesures valables qui ont été prévues. La

représentativité des données est une mesure additionnelle, complémentaire. Dans ce cas, il s'agit de déterminer dans quelle mesure les résultats mesurés correspondent à la concentration réelle des composés recherchés dans le milieu échantillonné. Ainsi, dans le cas d'une étude, l'intégralité des données pourrait être de 100 % (tous les échantillons dont on avait prévu le prélèvement ont effectivement été prélevés et ils se sont révélés valables), mais les résultats ne correspondent pas exactement à la concentration des composés présents en fait. Par exemple, la méthode peut être biaisée ou les points d'échantillonnage peuvent ne pas être représentatifs de la répartition moyenne dans le milieu³.

Comparabilité et compatibilité des données

La comparabilité des données est basée sur une mesure du degré de confiance avec lequel une série de données peut être comparée à une autre, alors que la compatibilité des données d'une série de données à une autre est basée sur le degré d'exactitude et la cohérence caractérisant les séries de données comparées (échantillonnage, analyses, enregistrement et traitement des données analogues; protocoles d'AQ/CQ analogues; unités d'enregistrement des données analogues; etc.).

Examen et évaluation des données

L'examen et l'évaluation des données est l'une des activités clés finales qui sont importantes pour la validation des données. L'examen et l'évaluation des données devraient être concentrés sur un certain nombre d'indicateurs de performance comme l'exactitude et la précision avec laquelle les données ont été réunies, la représentativité et l'intégralité de la base de données réunies ou de l'ensemble des données. Les opérations d'examen et d'évaluation des données devraient être structurées de manière à couvrir les aspects relatifs à l'exactitude, à la précision, etc. et aussi à établir des liens entre les indicateurs de performance et les objectifs de qualité des données du projet³.

VÉRIFICATION DES DONNÉES

Des contrôles sont nécessaires dans le cas des données obtenues pour l'échantillonnage, les essais sur le terrain et les analyses effectuées en laboratoire. La vérification des données doit être effectuée par le personnel chargé des travaux sur le terrain et des travaux en laboratoire avant que ces données ne soient stockées et acheminées jusqu'aux utilisateurs. Toute incohérence ou erreur doit être corrigée avant le stockage et les données doivent être également vérifiées au moment de leur intégration dans une base de

données existantes. La fusion des données recueillies sur le terrain et des données de laboratoire constitue une occasion supplémentaire pour effectuer une vérification d'assurance de la qualité. Toute incohérence révélera une perte d'échantillon ou une perte de données à la suite d'un manque d'efficacité au moment de l'expédition des échantillons ou de la transmission des données³.

Lors de la sélection des laboratoires qui effectueront les analyses, il faut s'assurer que le système de traitement des données en laboratoire est conçu de manière à pouvoir incorporer des codes de remarque dans le cas des résultats obtenus pour des analyses individuelles. Par exemple, on doit pouvoir utiliser de tels codes pour expliquer l'absence de certains paramètres (p. ex. volume de l'échantillon insuffisant), pour les résultats invalidés au laboratoire (p. ex. à cause de problèmes d'étalonnage), pour des échantillons manquants, pour des échantillons soumis à un traitement de conservation et pour les données qui se situent à la limite de détection du système analytique. Il est important que les valeurs numériques se situant au-dessous de la limite de détection de la méthode sont marquées avec un indicateur plutôt que simplement avec une mention comme « inférieur à la limite de détection » pour faciliter les routines de manutention des données³.

Une fois que toutes les analyses (physiques, chimiques, biologiques et par ordinateur) de laboratoire ont été effectuées et que les données de laboratoire ont été soumises à une validation des données, les contrôles suivants devraient être effectués en plus avant que les données quittent le laboratoire³ :

- vérifier qu'un résultat est indiqué pour chacun des échantillons
- vérifier s'il y a des erreurs de transcription en examinant toutes les données transcrites
- faire des vérifications ponctuelles de l'imprimé des données de laboratoire en comparant cet imprimé avec les feuilles originales produites sur le terrain
- s'assurer que toutes les vérifications de laboratoire liées aux vérifications d'assurance et de contrôle de la qualité sur le terrain sont indiquées (p. ex. température d'expédition, volumes des échantillons, conservation, etc.)
- s'assurer que tous les résultats manquants ou invalidés sont expliqués (avec un code de remarque)

Le laboratoire devrait également être responsable d'un certain nombre de vérifications de contrôle de la qualité portant sur la partie du programme de surveillance qui est effectuée sur le terrain. Ces vérifications sont les suivantes³ :

- vérifier l'étiquetage des échantillons et l'appariement des feuilles remplies sur le terrain avec des échantillons
- suivant ce qui a été enregistré dans le registre des échantillons (ou dans le registre informatisé); surveiller l'expédition des échantillons (temps, température, mode d'expédition), l'état de l'échantillon (fuite de contaminant) et le volume des échantillons (mesure indépendante du volume de l'échantillon)
- noter toute autre remarque pouvant être importante sur le formulaire de soumission des échantillons

Lors de la vérification finale, le directeur technique du projet est responsable de l'examen (et de la révision si nécessaire) de toutes les données reliées à un projet ou à un programme spécifique avant que ces données ne soient produites ou entrées dans la base de données finale en vue de la présentation des données ou de leur entrée dans la base de données finale en vue d'une présentation et analyse subséquente. Cette revue devrait comprendre l'étude de toutes les données marquées avec un indicateur à la suite d'une vérification superficielle des échantillons, du tri des données et des vérifications de la validation des données ainsi que d'une évaluation globale de la série de données. En général, les données devraient être rejetées uniquement dans le cas d'échantillons qui sont clairement non représentatifs ou contaminés. La comparaison des données ponctuelles suspectes avec des données historiques apparentées pourrait faciliter la décision d'accepter ou de rejeter certains résultats³.

Le personnel qui participe à la vérification, à l'évaluation ou à la validation des données devrait aussi avoir la possibilité d'entrer une série de codes de remarque (liés à la validité de l'échantillon) dans la base de données pour refléter les résultats des processus de validation et de vérification des données³.

MANUTENTION DES DONNÉES

Dans le cas d'opérations ou de calculs mathématiques, le protocole qui est privilégié consiste à enregistrer les données mesurées ou observées avec le plus grand nombre de chiffres possible; l'arrondissement des chiffres devrait être retardé jusqu'à ce que tous les calculs aient été effectués et que leur signification

statistique ait été évaluée. Le nombre de chiffres significatifs est le nombre de chiffres restant une fois que les données ont ainsi été arrondies. Le dernier chiffre, ou du moins les deux derniers, devraient être les seuls sujets à être modifiés lors d'une expérimentation plus poussée. Ainsi, pour une valeur mesurée de 21,5, seul le 5 et au plus le 1,5 devraient être modifiés. De telles données présenteraient trois chiffres significatifs. Lorsqu'on compte les chiffres significatifs, on ne tient pas compte des zéros servant à localiser un point décimal. Par exemple, 0,0025 ne présente que deux chiffres significatifs. Tous les zéros situés à la droite des chiffres sont jugés significatifs; par exemple, 2500 et 2501 ont chacun quatre chiffres significatifs. Seuls les chiffres significatifs doivent être retenus. Les zéros ne devraient pas être ajoutés à la droite des chiffres significatifs pour définir l'ordre de grandeur d'une valeur à moins qu'ils ne soient significatifs étant donné que cela donnerait lieu à une confusion sur la signification de la valeur. Par exemple, il n'est pas recommandé de signaler une valeur de 2500 ng; on indiquera plutôt 2,5 µg si les données sont fiables à deux chiffres significatifs près. L'utilisation de la notation avec exponentielle, p. ex. $3,5 \times 10^3$ est acceptable pour exprimer à la fois le nombre de chiffres significatifs et l'ordre de grandeur d'un résultat³⁹.

Si possible et dans le cadre des résultats souhaités, il faudrait prendre un nombre suffisant de mesures pour effectuer un traitement statistique. Il est recommandé de prendre trois mesures, au moins, pour calculer les écarts-types. Si aucun traitement statistique n'est effectué, il est nécessaire d'inclure une explication ainsi que les détails complets relatifs au traitement des données.

Comme les laboratoires génèrent des données pour leurs clients (utilisateurs des données), ils ne se situent pas à l'étape finale du processus d'utilisation des données; ainsi, lors de l'arrondissement effectué par le laboratoire, il serait bon de préserver la variabilité des mesures. Il est recommandé de conserver au moins un chiffre significatif au delà de ce qui est connu avec un degré raisonnable de certitude. De plus, le laboratoire ne devrait pas chercher à conserver l'incertitude liée aux mesures en utilisant des chiffres significatifs; cette information devrait être fournie dans les énoncés qui accompagnent les calculs de précision et d'exactitude. C'est l'utilisateur des données qui est chargé de l'étape finale dans la présentation et le travail avec des séries de données, de sorte que c'est à cette étape que l'arrondissement devrait être effectué⁴.

On recommande de suivre les règles suivantes pour arrondir les données de manière cohérente avec leur signification³⁹ :

- Lorsque le chiffre qui suit celui qui doit être retenu est inférieur à cinq, alors ce chiffre reste inchangé. Par exemple : 2,541 devient 2,5 à deux chiffres significatifs.
- Lorsque le chiffre qui suit immédiatement celui à retenir est supérieur à cinq, alors on arrondit le chiffre retenu en lui ajoutant un. Par exemple : 2,453 devient 2,5 à deux chiffres significatifs.
- Lorsque le chiffre qui suit celui à retenir est de cinq exactement, et que le chiffre à retenir est pair, alors on le laisse inchangé, mais si ce chiffre est de cinq et que le chiffre à retenir est impair, alors le chiffre retenu est augmenté d'une unité. Par exemple : 3,450 devient 3,4, mais 3,550 devient 3,6 avec deux chiffres significatifs.
- Lorsqu'il y a deux chiffres ou davantage à la droite du dernier chiffre à retenir, ces chiffres sont considérés comme un groupe lors de l'arrondissement. Ainsi, dans le chiffre 2,4(501), le groupe (501) est jugé supérieur à 5, alors que dans le cas du chiffre 2,5(499), (499) est jugé inférieur à 5.

TRANSMISSION DES DONNÉES

Les systèmes électroniques de manutention des données, de réduction des données et d'entreposage des données constituent des éléments importants de nombreux systèmes d'analyse. Ils facilitent beaucoup la gestion des données et l'élimination des erreurs dues à une mauvaise lecture, à une erreur de transcription ou à une erreur de calcul. Toutefois, le rendement du système de données de tous les laboratoires participants devrait être testé régulièrement pour que l'on puisse s'assurer qu'il fonctionne adéquatement et correctement. Cette vérification devrait être faite périodiquement au moyen de données connues ayant déjà été analysées. Ces essais doivent être suffisamment exacts et précis pour que l'examen du système de manutention des données soit fiable⁴¹.

Les erreurs de transmission des données entraînent surtout la perte ou la modification des données. Pour déterminer s'il y a des erreurs de transmission, on peut simplement transmettre les données une deuxième fois, puis comparer les deux flux de données. Les lacunes et les modifications seront alors évidentes sauf si l'erreur de transmission est systématique³. Toutefois, il existe un second type d'erreurs de transmission que l'on ne peut déceler qu'en comparant les données transmises aux données originales. Il s'agit de l'effacement pendant la transmission de certains caractères alpha-numériques non courants qui

servent de marque ou de repère dans les rapports de données⁴. Voici des exemples de ces symboles >, <, *, †, #, etc.

La perte de ces symboles pendant la transmission des données peut avoir des effets très importants. Par exemple, 100 µg/L peut devenir 100 µg/L.

ÉVALUATION DES DONNÉES EN VUE DE L'INTERPRÉTATION

La fin de ce long processus est l'évaluation et l'interprétation de toutes les données et finalement, leur présentation sous forme d'un rapport cohérent de manière à ce que d'autres puissent non seulement comprendre les conclusions tirées, mais aussi formuler des conclusions interprétatives de leur propre chef. Parmi les éléments de l'évaluation interprétative du lecteur, on trouvera certainement les suivants :

- une comparaison entre les buts et objectifs de qualité des données et les constatations présentées
- une évaluation des données d'assurance de la qualité et de contrôle de la qualité ou un résumé d'information avec les données et l'information d'appui présentée
- une extrapolation de l'information présentée sous une forme qui sera utile à ses propres fins

Il faut garder à l'esprit que peu de gens lisent des rapports techniques pour le plaisir. Invariablement, ils chercheront une ou plusieurs parties qui leur seront utiles d'une certaine façon pour atteindre leur but personnel. Il faut aussi garder à l'esprit que des gens ayant des buts exactement opposés liront probablement la plupart des rapports techniques liés à l'environnement et y chercheront de l'information utile à leurs propres fins. Il incombe donc aux gens qui participent à l'évaluation, à l'interprétation et à la présentation de l'information de le faire de la manière la plus claire et la moins ambiguë possible, en gardant à l'esprit les contraintes de temps et en cherchant à présenter des rapports de taille raisonnable. Bien qu'il ne soit pas nécessaire de fournir de manière exhaustive toutes les données utilisées pour produire un rapport, il est très nécessaire d'être consciencieux dans sa description et son utilisation en ce qui concerne les conclusions présentées dans le rapport. Si quelqu'un a besoin d'information supplémentaire (comme des données brutes ou des parties d'une base des données), cette information peut être demandée à l'auteur ultérieurement.

PRÉSENTATION DES DONNÉES PAR LES LABORATOIRES

Les rapports de laboratoires doivent contenir suffisamment de données et d'information pour que les utilisateurs des conclusions (même des années après) puissent comprendre les interprétations des données brutes, sans avoir à faire leurs propres interprétations. Si cet objectif n'est pas atteint, les personnes responsables de l'échantillonnage et des analyses n'ont pas fait leur travail correctement. Les rapports de laboratoire doivent aussi présenter clairement quels sont les résultats, le cas échéant, qui ont été corrigés en fonction des blancs et des mesures de récupération. Généralement, on ne fait pas de corrections en fonction de la récupération; mais la récupération en pourcentage devrait toujours être indiquée lorsqu'elle a été calculée. Toute autre limite devrait aussi être indiquée⁴.

Les données brutes pour chaque échantillon, ainsi que les données obtenues pour les blancs de réactifs, les témoins et les échantillons dopés, ainsi que tous les autres échantillons de contrôle de la qualité, devraient être identifiés de manière appropriée si elles sont incluses dans les rapports de laboratoire. Si des valeurs moyennes sont indiquées, une expression de la précision, notamment le nombre de mesures doivent être incluses. Les détails des résultats analytiques devraient être indiqués avec l'écart-type et la moyenne. Ils devraient montrer que le procédé de pondération reflète l'hétérogénéité de l'échantillon ainsi que l'imprécision observée dans les mesures effectuées plusieurs fois avec des échantillons homogénéisés⁴.

Les laboratoires produisent des vérifications de contrôle de la qualité pour des mesures individuelles; ces vérifications sont indiquées en tant que résultats analytiques individuels et accompagnées des données de contrôle de la qualité qui leur sont associées. Toutefois, les utilisateurs compilent habituellement ces mesures individuelles en séries de données et des rapports et conclusions sont généralement basés sur responsable de la production de mesures individuelles avec des systèmes analytiques sous contrôle statistique et de la présentation de ces données avec un énoncé de l'intervalle d'incertitude. Cela signifie qu'il faut fournir des données arrondies ou tronquées appropriées qui ont un certain intervalle d'incertitude spécifié (+ ou - un certain pourcentage). Les intervalles d'incertitude peuvent être spécifiés pour une substance particulière ou, plus souvent, pour une méthode spécifique. Les laboratoires ont la responsabilité de fournir cette information avec chaque rapport analytique⁴.

L'utilisateur des données devrait demander ces intervalles d'incertitude au laboratoire, s'ils ne sont pas fournis, parce que la responsabilité d'utiliser et de présenter des données finales incombe à l'utilisateur et

présenter des données finales incombe à l'utilisateur et non au laboratoire. L'utilisateur devrait demander de l'aide au laboratoire ou à une autre source pour déterminer quelles sont les données qui peuvent être présentées dans un rapport, mais le laboratoire n'est pas responsable de décider s'il doit ou non fournir à l'utilisateur des données censurées; l'utilisateur devrait demander les rapports censurés s'il souhaite les obtenir⁴.

De nombreux laboratoires d'analyse environnementale ont adopté la pratique qui consiste à ne pas présenter les données inférieures à la limite de détection de la méthode (LDM) ou à la limite de détection (LDD) parce que les données inférieures à ces niveaux offrent un degré de confiance très faible⁴⁰. Le laboratoire national de qualité des eaux (LNQE) a adopté l'attitude opposée qui consiste à dire qu'un laboratoire est responsable de donner toutes les concentrations décelables à condition qu'elles soient bien définies avec les degrés appropriés de confiance statistique. Le LNQE juge qu'un laboratoire qui prend l'initiative de censurer et d'éliminer une certaine quantité de concentrations décelées fait injustice aux utilisateurs des données parce que ces données, quel que soit leur degré de confiance statistique, peuvent fournir de l'information précieuse sur l'environnement. L'American Society for Testing and Materials⁴² et l'American Chemical Society⁴ ont toutes deux adopté le même point de vue.

Définitions proposées

Il existe un mouvement actif visant à réviser la définition de la LDM et à remplacer l'expression « limite de détection de la méthode » par l'expression « niveau de détection de la méthode ». De plus, les nouvelles définitions proposées pour un niveau de détection fiable (NDF) et un niveau de quantification fiable (NQF) seraient directement calculées à partir du niveau de détection de la méthode. Le NDF serait égal au double du niveau de détection de la méthode et le NQF serait égal à quatre fois le niveau de détection de la méthode (soit deux fois le niveau de détection fiable ou NDF).

Le but du NDF proposé est de faire face à la probabilité statistique qui existe de ne pas déceler une substance recherchée quand elle est présente (c.-à-d. d'obtenir un pourcentage faible mais acceptable de faux négatifs). Au NDM, il existe une probabilité de 50 % que la détermination donne lieu à des faux négatifs si l'on suppose une distribution gaussienne aux alentours d'un NDM équivalant à 3% au-dessus de zéro ou par rapport à la concentration d'un blanc de substance recherchée. Toutefois, au double du NDM, la probabilité d'obtenir des faux négatifs est également aussi faible que le risque d'obtenir des faux positifs au NDM. Ce niveau de détection est beaucoup plus fiable et les statisticiens lui ont donné des noms variés dans le passé. « Niveau de détection fiable » est recommandé en tant que nom

sans ambiguïté reconnaissable par des non-statisticiens pour exprimer ce concept par le Subcommittee on Environmental Monitoring and Analysis de l'ACS⁴.

La définition couramment utilisée pour la limite de détection de la méthode (LDM) est la concentration minimale d'une substance pouvant être mesurée et signalée avec un degré de confiance de 99 % pour ce qui est de probabilité que la concentration de la substance recherchée soit supérieure à zéro⁴³. En tant que telle, elle ne prend pas en compte le cas où la concentration de fond d'une substance recherchée est statistiquement importante. Cette dernière situation est prise en compte par l'expression de l'ACS, « Limite de détection » (LDD) qui est la concentration minimale d'une substance pouvant être statistiquement différente d'un blanc à un niveau de confiance spécifique⁴⁰. Ces deux définitions (LDM et LDD) sont essentiellement les mêmes sauf qu'une (LDM) utilise le zéro comme point de référence et l'autre (LDD) utilise un signal de fond comme point de référence. La définition révisée proposée est une simple définition qui accomode les deux situations.

Un autre problème sérieux que présente la définition actuellement utilisée de la LDM réside dans le fait que la limite de détection de la méthode ne tient pas compte des effets de matrice. Cependant, la plupart des LDM dépendent de la matrice d'échantillon en plus de la méthode elle-même (et des influences correspondantes comme la variabilité de l'appareil ou de l'opérateur). Le résultat est une utilisation irréaliste des LDM qui cause souvent d'importants problèmes analytiques et des problèmes de réglementation. Ces problèmes résultent des LDM publiées dont les mesures sont effectuées avec de l'eau de qualité réactif, alors que les mesures sont basées sur de vrais échantillons environnementaux. À cause des effets de matrice et autres, les LDM dans les échantillons environnementaux sont souvent plusieurs fois plus élevées que les LDM publiées (parfois 10 000 fois plus élevées). Pour régler ce problème on a promulgué à l'intention des responsables de la réglementation une série arbitraire de facteurs de multiplication. Une LDM multipliée par l'un de ces facteurs arbitraires donne une LQP (limite de quantification pratique). Les LQP ont été sévèrement critiquées parce que leur sélection est basée sur très peu de facteurs techniques. Toutefois, les LQP ont été créées pour accomoder l'utilisation des LDM qui ont été définies de manière incorrecte en premier lieu parce que les effets de matrice ont été omis.

Le projet de définition proposé pour la LDM visait à corriger chacune des lacunes susmentionnées. Pour reformuler la définition de la LDM, on procèdera de la façon suivante :

- remplacer le mot « limite » par « niveau »

- tenir compte du zéro ou du signal de fond émis par une substance recherchée comme point de référence
- donner les niveaux de confiance statistiquement variables qui peuvent être utilisés comme base pour estimer la probabilité d'éliminer les faux positifs
- prendre en considération une matrice représentative pour effectuer des mesures analytiques

Ces définitions proposées, si elles sont largement adoptées par la communauté scientifique, influenceront sur la manière suivant laquelle les laboratoires présentent les données lors des analyses futures.

Niveau de détection de la méthode (NDM)

La concentration la plus faible à laquelle des mesures individuelles correspondant à une substance recherchée spécifique sont statistiquement différentes d'un blanc (qui peut être égal à zéro) avec un niveau de confiance spécifié pour une méthode donnée et une matrice représentative. Un NDM intra-laboratoire représente la capacité de détection moyenne d'un seul laboratoire pour une substance recherchée, une méthode et une matrice spécifiques à un moment donné. Un NDM inter-laboratoire représente la capacité de détection de la méthode pour une substance recherchée spécifique et pour une matrice spécifique, déterminée dans plus d'un laboratoire.

Niveau de détection fiable (NDF)

Pour un NDM donné, une méthode et une matrice représentative donnée, une seule analyse devrait permettre de déceler de manière cohérente les substances recherchées présentes à des concentrations égales ou supérieures au NDF. Lorsqu'on dispose de suffisamment de données, le NDF est la concentration déterminée expérimentalement pour laquelle on spécifie des faux négatifs et des faux positifs. Autrement, le NDF est la concentration égale à deux fois le niveau de détection de la méthode ($NDF = 2 \times NDM$). Le NDF est la concentration la plus faible permettant de prendre des décisions basées sur des mesures individuelles et il offre une probabilité statistique beaucoup plus faible de déterminations fausses négatives que le NDM.

Niveau de quantification fiable (NQF)

Le NQF est le plus faible niveau recommandé pour les décisions quantitatives basées sur des mesures individuelles pour une méthode donnée et une matrice représentative. Le NQF est la concentration égale à deux fois le niveau de détection fiable ($NQF = 2 \times NDF$). Ainsi, les estimations du NQF produites à différents

moments par différents opérateurs pour des matrices représentatives différentes n'excéderont souvent pas le NQF.

PRÉSENTATION DES DONNÉES

Les laboratoires présentent les données qu'ils produisent à l'intention des utilisateurs des données. Les utilisateurs des données interprètent ces données et les présentent avec des discussions ou une interprétation sous forme de documents, de rapports, de sommaires, etc. Des lignes directrices sur la présentation des données par les laboratoires (basées sur ces distinctions) sont données au tableau 16. Pour utiliser ce tableau, il faut se rappeler que les concentrations indiquées s'appliquent à l'interprétation de mesures uniques. Les utilisateurs travaillent avec des séries de données composées de plusieurs de ces mesures individuelles⁴.

Les symboles « T » ou « tr » pour les quantités et le terme « trace » ainsi que des énoncés analogues décrivant la concentration relative doivent être évités à cause de la nature relative de cette terminologie, de la confusion qui l'entoure et du danger que représente sa mauvaise utilisation⁴⁰.

Il faut souligner le fait que le NDM, le NDF et le NQF ne sont pas des contraintes intrinsèques de la méthodologie analytique. Ils dépendent de la précision pouvant être obtenue par un laboratoire spécifique, travaillant avec une matrice spécifique à laquelle on aura appliqué cette méthode. Les NDM, NDF et NQF peuvent donc être très diversifiés. Malheureusement ce fait n'est généralement pas pris en considération lorsqu'on évalue les données d'analyses environnementales. De nombreux utilisateurs de données analytiques ne connaissent pas cet inconvénient. Les valeurs publiées des NDM doivent être considérées comme étant seulement typiques. Chaque laboratoire qui présente des données doit évaluer sa propre précision et estimer ses propres NDM, NDF et NQF pour les substances recherchées, pour chaque type de matrice qu'il analyse. Si l'on connaît les limites spécifiées pour la méthode (par exemple comme c'est le cas de nombreuses méthodes de l'EPA), il est courant et acceptable de vérifier que chaque appareil peut respecter ou dépasser ces limites publiées. S'il est possible qu'une méthode donnée soit sensible à la variabilité liée à l'opérateur, la vérification de l'appareil et de la méthode devrait être effectuée par chaque personne qui y fera appel. La sensibilité de la méthode dans ce contexte est définie comme étant le taux de variation de la réponse de l'appareil à un changement de la concentration de la substance recherchée (p. ex. la pente de la courbe d'étalonnage)⁴.

Tableau 16. Recommandations pour la présentation des données par les laboratoires

Concentration de la substance recherchée en unités de σ	Régions de fiabilité relative	Expression des résultats
« Zero »	Aucun signal observé	ND (NDM = X)
$< 3\sigma$	Région d'incertitude élevée (<NDM)	Y* (NDM = X)
$> 3\sigma$	Niveau de détection de la méthode (NDM) et au-delà	Y (NDM = X)

Remarque : « Zéro » peut être une valeur négative ou une réponse non décelable sur le détecteur.

σ = écart type.

Y = Concentration donnée pour l'échantillon.

X = NDM calculé

* les données inférieures au NDM devraient être marquées. La marque varie et elle n'est pas importante, mais la légende de toutes les marques doit toujours être incluse.

Il existe aussi des niveaux supérieurs pour les mesures fiables. Ceux-ci varient d'une méthode à une autre et ils sont fonction de la réponse du détecteur d'un instrument donné pour chaque substance recherchée spécifique. En présence de concentrations élevées (ce qui est relatif à chaque substance recherchée et à chaque détecteur considéré), les mesures ne seront plus linéaires au fur et à mesure que la concentration augmente. Dans ce cas, on parle de limite de linéarité (LDL); ce phénomène est habituellement causé par la substance recherchée qui sature chimiquement ou physiquement le détecteur⁴.

Il incombe au chimiste analyste de décrire et d'interpréter de manière approfondie les données et de les présenter de manière appropriée. Il faut se rappeler que tous les utilisateurs de ces données compteront (peut-être des années après) sur la clarté et la minutie avec laquelle les données ont été enregistrées et décrites. Les résultats des mesures devraient aussi être exprimés de sorte que leur signification n'est pas distordue par la manière dont elles sont présentées. Le grand public n'est pas en mesure de reconnaître que 10 000 ng/kg et 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sont égaux. En général, les $\mu\text{g}/\text{kg}$ (parties par milliard) sont employés avec la plupart des échantillons environnementaux; les ng/kg (parties per trillion) sont parfois employés pour de très faibles concentrations de substances recherchées dans les échantillons d'eau potable ou dans des échantillons humains. Comme les parties par million, par milliard, par trillion, etc. sont moins précises que les unités

spécifiques de mesure comme les mg/L, les $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, les ng/kg, etc., l'utilisation de ces unités plus spécifiques est recommandée pour exprimer les concentrations⁴.

Généralement, les valeurs analytiques provenant d'un laboratoire devraient être présentées telles que mesurées (non corrigées en fonction de la récupération) et accompagnées de toutes les données de base sur les expériences de récupération. Si les mesures ont été corrigées « en fonction de la récupération », tous les calculs et toutes les données expérimentales devraient être documentés de sorte que les données originales non corrigées puissent être obtenues au besoin. Lors des études de récupération, l'analyste devrait reconnaître qu'une substance ajoutée à un blanc d'échantillon peut se comporter différemment (donner un taux de récupération plus élevé) de la substance recherchée dans un échantillon à tester. Dans ces circonstances, la méthode de l'addition standard a tendance à donner des valeurs plus faibles qu'elles ne devraient l'être⁴⁰.

Finalement, si des méthodes publiées sont utilisées, elles doivent toujours être citées. Toute modification et toute nouvelle technique méthodologique, les nouvelles approches visant à faire des mesures avec des échantillons d'essai ou l'interprétation des données doivent être décrites en détail et être accompagnées des résultats des essais et des détails de leur validation.

Références

1. CMME (Conseil canadien des ministres de l'environnement). 1992. National Classification System for Contaminated Sites. Conseil canadien des ministres de l'environnement, Winnipeg, Manitoba.
2. CMME (Conseil canadien des ministres de l'environnement). 1991. Interim Canadian Environmental Quality Criteria for Contaminated Sites. Conseil canadien des ministres de l'environnement, Winnipeg, Manitoba.
3. Gaskin, J.E. 1988. Quality Assurance Guidelines and Principles for the Handling and Management of Water Quality Data. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux et des terres, Conservation et Protection, Environnement Canada, Ottawa.
4. Keith, L.H. 1991. Environmental Sampling and Analysis - A Practical Guide. Lewis Publishers, Boca Raton, Floride.
5. U.S. EPA. 1992. Characterizing Heterogeneous Wastes: Methods and Recommendations. EPA600R-92033. U.S. Environmental Protection Agency, Las Vegas, Nevada.
6. Agemian, H. 1988. Quality Assurance in the National Water Quality Laboratory. 3^e édition. Centre canadien des eaux intérieures, Burlington, Ontario.
7. Keith, L.H. 1991. Quality Control and GC Advisor. Lewis Publishers, Boca Raton, Floride.
8. Maney, J.P., et A. Dallas. 1991. The Important of Measurement Integrity. Environ. Lab. 3(5): 20-25, 52.
9. Rogers, L.B. et coll. 1982. Improving Analytical Chemical Data Used for Public Purposes. Chem. Eng. News. 60(23): 44.
10. Keith, L.H. 1991. Report Results Right - Part 1. Chemtech 21: 352-356 pp.
11. Gaskin, J.E. et coll. 1990. Estimation of Analytical Values from Sub-detection Limit Measurements for Water Quality Parameters. Analysts 115: 507-510.
12. Keith, L.H. 1991. Report Results Right - Part 2. Chemtech 21: 486-489.
13. Keith, L.H. 1988. Principles of Environmental Sampling. American Chemical Society, Washington, DC.
14. Direction de la qualité de l'eau. 1983. Échantillonnage pour la qualité de l'eau. Direction générale des eaux intérieures. Environnement Canada, Ottawa.
15. Forsberg, K.F. 1992. Chemical Protective Clothing Degradation and Permeation Database - IBM Compatible Version. Lewis Publishers, Boca Raton, Floride.
16. Forsberg, K.F. et M. Blotzer. 1992. Chemical Protective Clothing Degradation and Permeation Database - Macintosh Version. Lewis Publishers, Boca Raton, Floride.
17. Keith, L.H. et coll. 1992. The National Toxicology Program's GlovES+. Lewis Publishers, Boca Raton, Floride.
18. Bone, L.T. 1988. Preservation Techniques for Samples of Solids, Sludges and Non-aqueous Liquids. Dans Principles of Environmental Sampling. L.H. Keith, éd. American Chemical Society, Washington, D.C.
19. Barcelona, M.J. 1988. Overview of the Sampling Process. Dans Principles of Environmental Sampling. L.H. Keith, éd. American Chemical Society, Washington, D.C.
20. Taylor, J.K. 1988. Defining the Accuracy, Precision and Confidence Limits of Sample Data. Dans Principles of Environmental Sampling. L.H. Keith, éd. American Chemical Society, Washington, D.C.
21. Gaskin, J.E. 1988. Quality Assurance Principles and Guidelines for Water Quality Sampling. Direction de la qualité de l'eau, Direction générale des eaux intérieures et des terres, Conservation et Protection. Environnement Canada, Ottawa.
22. Petersen, R.G. et L.D. Calvin. 1986. Sampling. Dans Methods of Soil Analysis, Part 1. 2^e édition. A. Klute, éd. American Association of Agronomy Inc., Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin.
23. van Ee, J.J., L.J. Blume et T.H. Starks. 1989. A Rationale for the Assessment of Errors in the Sampling of Soils. EPA-600-8-89-203. U.S. EPA, Las Vegas, Nevada.
24. Mudrock, A. et S.D. MacKnight. 1991. Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling. CRC Press, Boca Raton, Floride.
25. Direction de la qualité de l'eau. 1983. Échantillonnage pour la qualité de l'eau. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Ottawa.
26. Horowitz, A.J. 1991. A Primer on Sediment-Trace Element Chemistry, 2^e édition. Lewis Publishers, Boca Raton, Floride.
27. Newburn, L.H. 1988. Modern Sampling Equipment: Design and Application. Dans Principles of Environmental Sampling. L.H. Keith, éd. American Chemical Society, Washington, D.C.
28. Cargill, U.M. 1988. Sampling Waters: The Impact of Sample Variability on Planning and Confidence Levels. Dans Principles of Environmental Sampling. L.H. Keith, éd. American Chemical Society, Washington, D.C.
29. Smith, J.J. et coll. 1988. Groundwater Sampling. Dans Principles of Environmental Sampling. , L.H. Keith, éd. American Chemical Society, Washington, D.C.
30. Kent, R.T. et K.E. Payne. Sampling Groundwater Monitoring Wells: Special Quality Assurance and Quality Control Procedures. Dans Principles of Environmental Sampling. L.H. Keith, éd. American Chemical Society, Washington, D.C.

31. CCME (Conseil canadien des ministres de l'environnement). Handbook on Subsurface Assessment for Contaminated Sites. Winnipeg, Manitoba (en préparation).
32. Ho, J.S.Y. 1983. Effects of Sampling Variables on Recovery of Volatile Organics in Water. J. Am Water Works Assoc. 583-586.
33. Parr, J.D. et coll. 1988. Preservation Techniques for Organic and Inorganic Compounds in Water Samples. Dans Principles of Environmental Sampling. L.H. Keith, éd. American Chemical Society, Washington, D.C.
34. Maskarinec, M.P. et coll. 1990. Stability of Volatile Organic Compounds in Environmental Water Samples During Transport and Storage. Environ. Sci. Technol. 24: 1665-1670.
35. Lewis, R.G. 1986. Problems Associated With Sampling for Semivolatile Organic Chemicals in Air. Proceedings of the 1986 EPA/APCA Symposium on Measurements of Toxic Air Pollutants. APCA Special Publication VIP-7. Air and Waste Management Association. 134-145.
36. Clemments, J.B. et R.B. Lewis. 1988. Sampling for Organic Compounds. Dans Principles of Environmental Sampling. L.H. Keith, éd. American Chemical Society, Washington, D.C.
37. Hicks, B.B. et coll. 1988. Aerometric Measurement Requirements for Quantifying Dry Deposition. Dans Principles of Environmental Sampling. L.H. Keith, éd. American Chemical Society, Washington, D.C.
38. Devitt, D.A. et coll. 1987. Soil Gas Sensing for Detection and Mapping of Volatile Organics. National Water Well Association, Dublin, Ohio.
39. Taylor, J.K. 1987. Quality Assurance of Chemical Measurements. Lewis Publishers, Boca Raton, Floride.
40. Keith, L.H. et coll. 1983. Principles of Environmental Analysis Anal. Chem. 55: 2210-2218.
41. Gaskin, J.E. 1991. Principles and Guidelines for Interlaboratory QC Studies. Quality Assurance Work Group. Federal-B.C. Water Quality Monitoring Agreement. Environnement Canada, Ottawa.
42. ASTM. 1983. Standard Practice for Interlaboratory Quality Control Procedures and a Discussion on Reporting Low-Level Data. ASTM, D4110-81. Philadelphie.
43. U.S. EPA. Federal Register, Part VIII. 1984. Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants under the Clean Water Act: Final Rule and Proposed Rule. 40 CFR Part 136. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.

Glossaire

AA - spectrométrie d'absorption atomique.

Accréditation - reconnaissance officielle des compétences d'un laboratoire d'analyse environnementale en ce qui concerne certains tests. Cette reconnaissance officielle est basée sur une évaluation des capacités du laboratoire et de sa performance; des inspections servent à évaluer ces capacités.

Exactitude - concordance entre la valeur mesurée et la valeur acceptée ou « réelle ».

Adsorption - rétention de molécules de solide, de liquide ou de gaz, d'atomes ou d'ions à la surface d'un solide ou d'un liquide.

Portion d'échantillon aliquote - échantillon représentatif prélevé dans une quantité plus importante d'échantillon.

Analyte ou substance recherchée - constituant ou élément spécifique que l'on cherche à mesurer lors d'une analyse chimique.

Lot analytique (série) - l'unité de base pour le contrôle de la qualité analytique est le lot analytique ou série. Le lot analytique est défini comme étant constitué des échantillons qui sont analysés ensemble suivant la même séquence de la méthode et avec les mêmes lots de réactifs, suivant les mêmes opérations de manutention pour chaque échantillon pendant la même période ou pendant les mêmes périodes séquentielles continues. Les échantillons de chaque lot devraient être de constitution analogue.

Série de données analytiques - données obtenues à partir d'une série d'analyse comprenant des échantillons d'essai environnementaux et les échantillons de CQ associés. Une série de données analytique repose sur ses propres qualités; si les échantillons de CQ sont inacceptables, alors il faut analyser de nouveau le lot analytique.

Qualité analyse - se dit d'un produit chimique dont le degré de pureté est suffisant pour lui permettre d'être utilisé pour des déterminations analytiques précises.

Aquifère - formation géologique contenant suffisamment de matière perméable saturée pour fournir des quantités importantes d'eau à des puits ou à des sources.

Lieux témoins régionaux - lieux témoins plus éloignés des lieux à tester que les lieux témoins locaux. Lorsque des problèmes d'échantillonnage empêchent le prélèvement d'échantillons de fond sur les lieux témoins locaux, les lieux témoins régionaux devraient être situés le plus près possible de la zone où les échantillons à tester seront prélevés, par exemple, dans la même ville.

Moyenne arithmétique - la somme des observations divisées par leur nombre; aussi appelée moyenne.

Spectrométrie d'absorption atomique - technique d'analyse qui utilise le spectre d'absorption d'atomes isolés pour déterminer la concentration des éléments.

Echantillons de fond - matrices moins substances recherchées qui sont soumises à toutes les étapes du processus d'analyse. Ils servent de référence pour déterminer si les résultats obtenus avec les échantillons environnementaux testés sont significativement supérieurs à des échantillons « non pollués » qui contiennent une concentration égale à « zéro », faible ou acceptable des substances recherchées. Ils sont nécessaires pour attribuer la présence des substances recherchées à la pollution plutôt qu'à la présence naturelle de ces substances ou à une présence antérieure de ces substances dans la matrice environnementale. Toutes les matrices, les réactifs, la verrerie, les préparations et les analyses instrumentales sont incluses dans l'analyse des échantillons de fond.

Lit - mélange de sédiments constituant le fond du plan d'eau.

Précision d'un jour à l'autre - mesure de la variabilité entre des analyses répétées avec un seul échantillon, effectuées des jours différents dans des conditions identiques.

Précision interlaboratoires - variabilité entre les résultats obtenus avec la même matière dans des laboratoires différents lors d'analyses interlaboratoires.

Biais - écart systématique de toutes les observations portant sur un échantillon par rapport à la valeur vraie ou acceptée; ou erreur systématique et constante dans les résultats des essais.

Biodégradation - processus de destruction ou de minéralisation de matières soit naturelles soit synthétiques par les microorganismes des sols, des eaux ou des systèmes de traitement des eaux usées.

Blanc - valeur mesurée en l'absence d'un constituant donné d'un échantillon.

Échantillons aveugles - échantillons témoins spécifiés destinés à être soumis à une analyse dont les résultats prévus sont inconnus de l'analyste.

Glace bleue - glycol synthétique conditionné dans des sacs en plastique et congelé avant l'échantillonnage pour un refroidissement commode pendant l'expédition des échantillons environnementaux. Efficace pour maintenir des températures froides, mais non pour refroidir les échantillons de la température ambiante à la température de conservation.

Sédiments de fond - ces sédiments constituent le lit d'un plan d'eau ou d'un cours d'eau.

Étalonnage - comparaison entre une mesure standard ou un appareil et une autre mesure standard ou un autre appareil de manière à signaler ou à éliminer par des ajustements, toute variation (écart) de l'exactitude de l'article comparé.

Vérification d'étalonnage - vérification de l'efficacité du processus d'étalonnage par analyse d'un échantillon de vérification de composition connue.

Les solutions de vérification de l'étalonnage sont faites à partir d'une solution mère qui diffère des solutions servant à préparer les étalons.

Solutions d'étalonnage - solutions contenant les substances recherchées en concentrations connues et mesurables. Les méthodes utilisées sont souvent des étalonnages à points multiples avec lesquelles on utilise des étalons présentant 3 à 5 concentrations différentes pour déterminer les concentrations des substances recherchées dans les échantillons environnementaux.

Certification - reconnaissance officielle par la Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories de la compétence d'un laboratoire d'analyse environnementale en ce qui concerne la réalisation de certains essais. Reconnaissance officielle basée sur une étude de la capacité d'un laboratoire et sur une évaluation de la performance du laboratoire.

Coefficient de variation (écarts-types relatifs) - mesure de la précision qui est calculée d'après l'écart-type et exprimée d'après l'écart-type d'une série de valeurs divisée par la moyenne et habituellement multipliée par 100 pour être exprimée en pourcentage.

Échantillons co-localisés - échantillons indépendants prélevés de telle sorte qu'ils soient également représentatifs de la ou des variables à l'étude à un point donné de l'espace et du temps.

Échantillon composite - échantillon obtenu en mélangeant plusieurs échantillons ponctuels ou des portions représentatives dans une bouteille.

Concentration - mesure de la quantité de substance présente par unité de volume ou par unité de masse de matière.

Limite de confiance (intervalle) - intervalle de valeurs, calculé d'après une estimation de la moyenne et de l'écart-type, qui devrait inclure la moyenne pour la population, avec un niveau de confiance spécifié. Dans le même contexte, les limites de confiance peuvent aussi être calculées pour des écarts-types, des traits, des pentes et des points.

Confirmation - processus expérimental pour s'assurer que les substances recherchées ont été décelées et mesurées de manière acceptable et fiable.

Contamination - matière étrangère ou indésirable qui empêche d'analyser un échantillon de manière significative.

Échantillons témoins - échantillon environnemental ou simulé conçu pour aider à contrôler le processus analytique en vérifiant l'acceptabilité de certaines caractéristiques de qualité. Ces échantillons sont souvent synonymes d'échantillons de vérification du CQ.

Coefficient de corrélation (r) - mesure utilisée pour exprimer le degré d'association entre la variable indépendante et les variables dépendantes. Le carré du coefficient de corrélation est appelé « coefficient de détermination » .

Vérification des données - séries de données choisies au hasard dont l'exactitude est vérifiée pour assurer une performance exacte et complète. Les vérifications courantes portent sur la documentation, l'entrée correcte des données, les calculs, l'étalonnage, la transcription des données, le format du rapport et la chaîne de possession.

Objectifs de qualité des données (OQD) - résultats souhaités selon lesquels les données sont accompagnées des meilleurs paramètres possibles et optimaux pouvant être tirés du système de surveillance comme la précision, l'exactitude, l'intégralité des données et les valeurs de la limite de confiance.

Masse volumique - masse par unité de volume.

Échantillon intégré en fonction de la profondeur - échantillon qui représente le mélange de sédiments en suspension dans l'eau à travers la colonne d'eau de sorte que la contribution à l'échantillon en chaque point est proportionnelle à la vitesse du courant en ce point.

Désorption - libération d'ions, de molécules ou d'atomes à partir de la surface d'un solide.

Limite de détection - plus faible concentration d'une substance dont la présence peut être signalée

avec un degré spécifié de précision et d'exactitude par une méthode d'analyse spécifique.

Détérioration - baisse de la qualité d'un échantillon avec le temps en raison de l'utilisation de techniques de conservation inadéquates.

Dispersion - mélange de solutés à l'interface entre deux solutions aqueuses.

Mesure en double - deuxième mesure effectuée avec le même échantillon de matière ou un échantillon identique pour faciliter l'évaluation de la variance de l'échantillon.

Échantillon en double - deuxième échantillon sélectionné au hasard à partir d'une population pour faciliter l'évaluation de la variance de l'échantillon.

Détecteur de conductivité électrolytique - détecteur très sensible pouvant être rendu sélectif pour les composés renfermant des halogènes, du soufre ou de l'azote en modifiant le détecteur. Sa linéarité est bonne, mais il est complexe, détruit les substances recherchées et peut être sensible à la présence d'acides, de bases ou d'eau dans les échantillons analysés. Ce détecteur est aussi couramment appelé détecteur Hall en l'honneur de Randy Hall (Ph. D.).

Détecteur à capture d'électrons - détecteur très sensible mais non sélectif à l'égard des polluants qui contiennent des halogènes ou certains hétéroatomes. Il est insensible à la présence d'humidité et ne détruit pas les échantillons. Toutefois, sa linéarité est assez faible, les réponses ne sont pas prévisibles normalement d'après la structure moléculaire et un permis est requis en raison de sa radioactivité.

Élément - substance chimique ne pouvant être séparé en d'autres types de substances. Tous les atomes d'un même élément ont le même numéro atomique.

Laboratoire d'analyse environnementale - laboratoire effectuant des mesures physiques, chimiques ou biologiques sur l'environnement récepteur ou sur des substances rejetées dans le milieu récepteur.

Échantillon environnemental - échantillon représentatif d'une matière environnementale quelconque (aqueuse, non aqueuse ou comportant plusieurs milieux) prélevée dans n'importe quelle source en vue de la détermination de la composition ou de la détection d'une contamination.

Blancs d'équipement - échantillons exempts de substances recherchées qui ont servi à rincer l'équipement d'échantillonnage. Ils sont utilisés pour documenter la décontamination adéquate de l'équipement d'échantillonnage après son utilisation.

Erreur - différence entre la valeur vraie ou attendue et la valeur mesurée ou la quantité correspondant au paramètre.

Échantillons exploratoires - échantillons de surveillance initiale servant à obtenir de l'information préliminaire sur un lieu à tester avant d'entreprendre l'échantillonnage. Ces échantillons représentent souvent 10 à 15 p. cent du nombre total des échantillons prélevés et analysés.

Étalons externes - matière de référence analysée séparément du reste des échantillons environnementaux à tester. Habituellement, les étalons externes sont analysés avant, après et souvent à l'intérieur d'une série d'échantillons environnementaux.

Faux négatif - « erreur de type II » pour laquelle on juge à tort que la substance recherchée n'est pas présente (non décelée) alors qu'en fait elle est présente.

Faux positif - voir erreur de type I.

Faux positif - « erreur de type I » pour laquelle on juge à tort que la substance recherchée est présente (elle est décelée) alors qu'en fait, elle n'est pas présente.

Blancs de terrain - échantillons de milieu exempt de substance recherchée analogues à la matrice de l'échantillon qui sont transférés d'un contenant à un autre ou exposés au milieu d'échantillonnage sur les lieux du prélèvement des échantillons. Ils sont utilisés pour mesurer une contamination occasionnelle ou accidentelle d'un échantillon au

cours du processus (prélèvement, transport, préparation des échantillons et analyse).

Détecteur à ionisation de flamme - détecteur d'usage général, sensible à la plupart des composés organiques. Sa linéarité est excellente et il requiert peu d'entretien, mais il est peu sensible aux composés halogénés et à ceux qui n'ont pas les caractéristiques des hydrocarbures (par exemple le monoxyde de carbone, le gaz carbonique et le phosgène).

Détecteur à photométrie de flamme - détecteur sélectif et sensible à l'égard des composés contenant du soufre ou des atomes de phosphore. Toutefois, sa linéarité n'est pas très bonne, il détruit les substances recherchées et son fonctionnement et son entretien sont relativement complexes.

Échantillon composite proportionnel au débit - échantillon obtenu 1) par pompage continu à une vitesse proportionnelle au courant; 2) en mélangeant des volumes égaux d'eau prélevés à des intervalles de temps inversement proportionnels au volume du débit; 3) en mélangeant des volumes égaux d'eau proportionnels au débit prélevés continuellement ou à intervalles réguliers. Cet échantillon indiquera l'état de la qualité de l'eau pondéré en fonction du « débit » pendant la période correspondant au mélange de l'échantillon composite.

Caractéristiques fluviales - d'un cours d'eau; caractéristiques existant, se développant ou persistant dans un cours d'eau; produites par l'action d'un cours d'eau.

Chromatographie en phase gazeuse - technique d'analyse faisant appel à la séparation des constituants d'un mélange en phase gazeuse lors du passage du mélange à travers une colonne.

Échantillon ponctuel ou instantané - échantillon prélevé à un endroit, à une profondeur et à un moment donné.

Eaux souterraines - toute eau souterraine qui se trouve sous la nappe phréatique dans des roches ou des formations géologiques entièrement saturées.

Hétérogénéité - état dans lequel une propriété d'une matière est différente à différents points dans un volume d'espace donné.

Homogénéité - mesure dans laquelle une propriété ou substance est distribuée de manière aléatoire ou uniforme à travers une matière.

ICPES ou ICP - spectroscopie avec plasma induit par haute fréquence (PIHF).

Imprécision - erreur aléatoire dans les données.

Spectrométrie à couplage inductif - technique d'analyse chimique qui fait appel à un spectre d'émission de trait atomique spécifique des éléments produits par un plasma induit par haute fréquence permettant de mesurer les concentrations des éléments.

Infiltration - entrée dans une nappe aquifère d'eau provenant de la surface du sol.

Blancs d'appareils - solvant ou blancs de réactifs employés pour mesurer les interférences ou la contamination dues à un appareil d'analyse en faisant passer des matrices renfermant des matières normalement analysées (moins les substances recherchées) à travers l'appareil.

Limite de détection de l'appareil - signal le plus faible au-dessus des bruits de fond qu'un appareil peut déceler. Ne tient pas compte des interférences dues à la matrice ou à des blancs de laboratoire.

Variabilité interlaboratoire - portion de l'imprécision totale dans la mesure des données attribuable à la variabilité interlaboratoire. Elle est souvent quantifiée par des essais conjoints interlaboratoire par des études conjointes.

Variabilité intralaboratoire - portion de l'imprécision totale dans la mesure des données qui est attribuable à la variabilité intralaboratoire. Elle est souvent quantifiée par la mesure répétée d'un échantillon commun.

Étalons internes - matière de référence qui est ajoutée à des échantillons environnementaux avant leur préparation et leur analyse. Les étalons internes sont soumis aux mêmes méthodes et conditions

de laboratoire que les substances recherchées dans les échantillons.

Échantillonnage au jugé - échantillons prélevés d'après les antécédents du lieu de prélèvement, une évaluation visuelle ou pour des raisons techniques de manière à fournir la meilleure probabilité de répondre à un objectif spécifique.

Échantillon Kemmerer - échantillonneur ponctuel vertical à grappin pour les sédiments en suspension dans l'eau.

Blanc de laboratoire - matrices exemptes de substances recherchées utilisées pour mesurer des sources de contamination (biais) dues au laboratoire lors des analyses environnementales. Il existe quatre types courants de blancs de laboratoire : blancs de solvant, blancs de réactifs, blancs de verrerie et blancs d'appareil (de système).

Limite de détection - concentration la plus faible qui peut être déterminée comme étant statistiquement différente d'un blanc à un niveau de confiance spécifié. Habituellement, on recommande que la limite de détection soit égale à 3 écarts-types au-dessus de la concentration moyenne obtenue pour un échantillon de blanc bien caractérisé.

Limite de linéarité - niveau supérieur des concentrations considérées comme étant des mesures fiables des substances recherchées. La LDL est habituellement atteinte lorsqu'un détecteur cesse d'être linéaire alors que les quantités des substances recherchées mesurées sont augmentées.

Biais dû à la mesure de faibles concentrations - erreur systématique due à des artefacts ou à une faible contamination qu'on retrouve fréquemment dans les échantillons environnementaux sur lesquels des analyses sont effectuées au voisinage des limites de détection des méthodes modernes.

Blancs de matériaux de construction - échantillons de matériaux de construction exposés à de l'eau ou à des solvants exempts des substances recherchées. Ils sont utilisés pour documenter la décontamination (ou pour mesurer des artefacts) liée à l'utilisation de ces matériaux dans la construction de puits ou d'autres types de

construction où les échantillons environnementaux prélevés peuvent être contaminés par des artefacts.

Effets de matrice - erreurs systématiques causées par la matrice; il s'agit d'interférences liées à la présence des substances recherchées (qui peuvent donner lieu à des faux positifs ou à des faux négatifs), à la récupération incomplète des substances recherchées au moment de la préparation des échantillons (qui peuvent donner lieu à des faux négatifs), à l'instabilité des substances recherchées (qui peut donner lieu à des faux négatifs), à une correction biaisée en fonction des blancs (ce qui peut donner lieu à des faux positifs ou négatifs) et à un échantillonnage non représentatif (qui peut donner lieu à des faux positifs ou négatifs).

Échantillons de matrice dopés - échantillons auxquels des quantités prédéterminées de certaines substances recherchées sont ajoutées avant la préparation de l'échantillon (extraction, digestion) et son analyse. Les échantillons sont divisés en deux, dopés et analysés. Les taux de récupération sont calculés pour chacune des substances recherchées. La différence entre les échantillons est calculée et utilisée pour évaluer l'exactitude de l'analyse en ce qui concerne la récupération.

LDM - Limite de détection de la méthode ou NDM - Niveau de détection de la méthode.

Objectif de qualité des mesures - limites pour l'incertitude des mesures spécifiques.

Niveau de détection de la méthode (proposé) - concentration la plus faible à laquelle les résultats obtenus pour des mesures individuelles d'une substance recherchée sont statistiquement différentes d'un blanc (qui peut être égal à zéro) avec un niveau de confiance spécifié pour une méthode donnée et une matrice représentative.

Validation de la méthode - processus expérimental faisant appel à une collaboration externe d'autres laboratoires (à l'intérieur ou à l'extérieur d'un organisme) ou des matières de référence pour vérifier expérimentalement dans quelle mesure une méthode convient.

Vérification de la méthode - processus expérimental utilisé pour décider si une méthode produit des données exactes et fiables. Ce processus fait appel à la collaboration de la personne ou du laboratoire qui utilise une méthode. Il signifie qu'une méthode a été appliquée avec un échantillon connu et qu'elle a fourni des données de qualité acceptable et en quantité acceptable.

Échantillonneur multiple - appareil permettant de prélever plusieurs échantillons de sédiments en suspension dans l'eau de volumes égaux ou différents sur chaque lieu, simultanément.

Détecteur azote/phosphore - détecteur sélectif et sensible aux composés contenant de l'azote ou du phosphore. Il détruit les substances recherchées et peut donner lieu à des variations analytiques importantes pour ce qui est de la sensibilité.

Source de déchet non ponctuelle - rejet de déchet général, non confiné.

Biais lié à la mesure de concentrations normales - erreur systématique mesurée à des concentrations de travail « normales » mesurées pour les analyses effectuées avec une méthode donnée; elle est habituellement causée par des erreurs opérationnelles systématiques ou par des erreurs dans les protocoles de la méthode d'analyse.

Vérifications de la performance - vérifications qui utilisent des échantillons d'évaluation de la performance pour mesurer quantitativement la qualité des données. Ces vérifications peuvent indirectement mesurer la capacité de satisfaire au OQD en évaluant l'exactitude des mesures des données.

Échantillon d'évaluation de la performance (Ép) - échantillons qui ont été bien caractérisés en ce qui concerne les résultats connus ou prévus pour les mesures quantitatives. Ils servent à mesurer l'exactitude avec laquelle un laboratoire peut effectuer des analyses en faisant appel à des méthodes et à des critères très spécifiques.

pH - valeur négative du \log_{10} de l'activité des ions hydrogène en solution. L'eau dont le pH est compris entre 0 et 7 est acide, un pH de 7 est neutre et l'eau dont le pH varie de 7 à 14 est alcaline.

Détecteur à photoionisation - détecteur sélectif et très sensible aux composés organiques aromatiques et insaturés. Il nécessite peu d'entretien, une excellente linéarité et ne détruit pas les substances recherchées. Toutefois, il répond à un nombre relativement limité de composés et il est difficile de prévoir les structures d'après les structures moléculaires.

Source ponctuelle de déchets - tout dispositif visible, confiné et distinct d'adduction comme des tuyaux, des fossés, des chenaux, des tunnels ou des conduites à partir desquels des polluants sont rejetés.

Pollution - situation causée par la présence de substance dont la nature et la quantité perturbent l'environnement.

Population - générique désignant tout ensemble fini ou infini de choses, d'objets ou d'événements au sens le plus large.

Poreux - contenant des interstices, des vides, des pores et autres ouvertures qui sont ou non inter-reliées.

Précipité - solides qui se forment à partir d'un gaz ou d'une solution aqueuse à la suite d'une réaction chimique.

Précipitation - processus de formation d'un solide à partir d'une solution aqueuse ou d'un gaz.

Précision - indique l'accord entre les valeurs numériques de deux mesures, ou davantage, effectuées sur le même échantillon homogène, dans les mêmes conditions. Ce terme est utilisé pour décrire la reproductivité de la mesure ou de la méthode. Il peut s'exprimer avec l'écart-type.

Agent de conservation - substance ajoutée à l'échantillon pour maintenir un ou des constituants dans un état particulier, c.-à-d. pour maintenir l'intégrité originale de l'échantillon.

Probabilité - vraisemblance qu'un événement particulier se produise, calculé d'après le rapport du nombre de manières ou de fois que cet événement peut se produire sous une forme ou une autre.

Méthode - série d'instructions systématiques pour effectuer des mesures ou un échantillonnage, ou

étapes ou opérations liées à l'échantillonnage et aux analyses.

Protocole - méthode spécifiquement désignée pour être utilisée lorsqu'on prend des mesures ou que l'on effectue des opérations apparentées, afin d'obtenir des résultats qui pourraient être acceptables compte tenu des spécifications.

Échantillon de vérification du CQ - étalons certifiés, habituellement fournis par une source indépendante du laboratoire qui les fournit. Ils sont constitués de blancs qui ont été dopés avec la ou les substances recherchées à partir d'une source indépendante afin de surveiller l'application d'une méthode d'analyse.

Assurance de la qualité - désigne un système d'activités dont le but est de fournir au producteur ou à l'utilisateur d'un produit (p. ex. les données) ou d'un service, l'assurance que le produit ou service est conforme aux normes de qualité définies. Elle est constituée de deux activités distinctes mais reliées, le contrôle de la qualité et l'évaluation de la qualité. Le processus d'assurance de la qualité comprend la documentation des méthodes, l'identification des points critiques dans le cadre des activités de prélèvement des données qui doivent être surveillées au moyen de méthodes de contrôle de la qualité, le niveau de qualité obtenu, les problèmes rencontrés et les mesures de correction prises.

Évaluation de la qualité - le système global d'activités dont le but est d'assurer que les activités de contrôle de la qualité sont effectuées de manière efficace. Il s'agit d'une évaluation continue de la performance des systèmes qui produisent des données et de la qualité des données produites.

Contrôle de la qualité - système global d'activités dont le but est de contrôler la qualité d'un produit (p. ex. les données) ou d'un service de manière à répondre aux besoins des utilisateurs. Le but est de fournir un degré de qualité satisfaisant, adéquat, fiable et économique.

Erreur aléatoire - erreurs dues au hasard ou à des situations incontrôlables. Par exemple à des variations dans la quantité de réactif ajouté, dans la réponse de l'appareil et à une contamination par inadvertance des échantillons.

Échantillon aléatoire - échantillon choisi de manière aléatoire au sein d'une population.

Échantillonnage aléatoire - sélection d'un échantillon de telle manière que chaque échantillon a une chance égale d'être choisi.

Intervalle - différence entre la valeur la plus faible et la plus élevée dans une série de données.

NDF - Niveau de détection fiable

Blanc de réactif - portions de réactifs exempts de substances recherchées servant à préparer les échantillons d'essai.

Récupération - mesure de la quantité d'une substance recherchée qui a été ajoutée à un échantillon d'essai environnemental et, après la préparation des échantillons, qui a été dosé. La récupération est habituellement exprimée en pourcentage. La récupération dépend des facteurs suivants : concentration de la substance recherchée, matrice de l'échantillon et durée de l'entreposage de l'échantillon avant l'analyse.

Matière de référence ou étalon - matière ou substance qui possède une ou plusieurs propriétés qui sont suffisamment bien établies pour être utilisées pour l'étalonnage d'un appareil ou pour l'évaluation d'une méthode de mesure ou pour l'attribution de valeurs à des matières.

Région de détection certaine - région qui s'étend au-delà du niveau de détection fiable.

Région de quantification certaine - région s'étendant du niveau de quantification fiable jusqu'au niveau de détection de la méthode.

Région d'incertitude élevée - région s'étendant de zéro ou du signal moyen bien caractérisé à partir d'une matrice ou d'un blanc de méthode jusqu'au niveau de détection de la méthode.

Région de détection moins certaine - région située entre le niveau de détection de la méthode et le niveau de détection fiable.

Région de quantification moins certaine - région s'étendant entre le niveau de détection de la méthode et le niveau de détection fiable.

Écart type relatif - valeur obtenue en multipliant le coefficient de variation par 100 %.

Niveau de détection fiable (proposé) - lorsque des données suffisantes sont disponibles, le NDF est la concentration déterminée expérimentalement à laquelle des taux sont spécifiés pour les faux négatifs et les faux positifs. Autrement, le NDF est la concentration qui est égale au double du niveau de détection de la méthode ($NDF = 2 \times NDM$). Le NDF est la plus faible concentration recommandée pour prendre des décisions qualitatives basées sur des mesures individuelles et elle fournit une probabilité statistique beaucoup plus faible de déterminations fausement négatives que le NDM.

Niveau de quantification fiable (proposé) - le NQF est la concentration égale à deux fois le niveau de détection fiable ($NQF = 2 \times NDF$). Le NQF est la concentration la plus faible recommandée pour prendre des décisions quantitatives basées sur des mesures individuelles pour une méthode et une matrice représentative données.

Répétabilité - précision, habituellement exprimée d'après l'écart-type, qui mesure la variabilité au sein des résultats des mesures à différents moments avec le même échantillon dans le même laboratoire.

Analyses répétées - analyses identiques effectuées avec le même échantillon un nombre multiple de fois. Ces analyses permettent de mesurer seulement la précision intra-laboratoire.

Échantillons multiples - échantillons identiques ou très similaires, qui sont prélevés et analysés exactement de la même façon. Souvent, on prépare les échantillons multiples en divisant un échantillon en deux portions ou davantage. On peut ainsi diviser des échantillons en double ou en triple, etc. Les échantillons multiples sont utilisés pour mesurer la précision globale de l'échantillonnage et des méthodes utilisées.

Dosages répétés - déterminations répétées mais indépendantes effectuées avec le même échantillon avec le même analyste essentiellement au même moment et dans les mêmes conditions.

Échantillon représentatif - sous-série ou groupe d'objets, de quantités ou de parties sélectionnées au

sein d'une série plus importante désignée en tant que lot ou population, de sorte que chaque sous-série possède les caractéristiques définies de l'ensemble de la population.

Reproductibilité - précision, habituellement exprimée d'après l'écart-type, qui mesure la variabilité des résultats des mesures effectuées avec le même échantillon dans des laboratoires différents.

Résidu - matière qui reste une fois que les gaz, les liquides et certains solides ont été éliminés, habituellement par chauffage de l'échantillon à une température spécifiée pour une période spécifiée.

NQF - Niveau de quantification fiable

Sécurité - qualité qui consiste à être exempt de ce qui peut exposer quelqu'un à un danger ou à des dommages; exempt de dangers ou de risques.

Sédiments - fragments de sol provenant de la météorisation des roches qui sont transportés ou déposés par l'air, l'eau ou la glace, ou qui s'accumulent sous l'action d'autres processus, comme la précipitation chimique à partir de la solution ou par sécrétion par des organismes. Ce terme est habituellement appliqué à des matières maintenues en suspension dans l'eau ou récemment déposées à partir d'une suspension sous forme de toutes sortes de dépôts, surtout de matières non consolidées.

Échantillon de sédiments - une quantité de mélange d'eau et de sédiments ou des sédiments qui se sont déposés qu'on prélève pour caractériser ses propriétés.

Sensibilité - capacité d'une méthode d'analyse à déceler de faibles quantités du constituant mesuré (elle ne possède pas de valeur numérique). Autrement, la sensibilité peut être considérée comme le changement de la valeur mesurée d'une unité de concentration.

Échantillon composite séquentiel - échantillon obtenu soit par pompage constant continu soit en mélangeant des volumes égaux d'eau prélevés à intervalles réguliers. Cet échantillon permettra de déterminer l'état moyen de la qualité de l'eau lors du mélange des portions d'échantillon.

Blancs de solvant - blancs constitués uniquement du solvant servant à diluer ou à extraire un échantillon. Ils sont utilisés pour identifier ou corriger les données en fonction des signaux produits par le solvant ou par des impuretés présentes dans le solvant.

Espèce - entité chimique comme un ion, une molécule, un atome ou une paire d'ions non chargée.

Densité - rapport de la masse volumique d'une matière à la masse volumique de l'eau à la température indiquée.

Spectrophotométrie - technique d'analyse chimique qui comporte la mesure des intensités de la lumière à l'intérieur de bandes de longueur d'onde étroitement définie.

Blancs de terrain dopés - blancs de terrain enrichis de quantités données des substances recherchées. Ces blancs servent à estimer le biais pouvant provenir à la fois de l'échantillonnage et de la matrice de l'échantillon. Le biais le plus fréquemment causé par la matrice d'échantillon est dû à la récupération incomplète des substances recherchées lors de la préparation des échantillons.

Blancs de laboratoire dopés - blancs de laboratoire enrichis avec des quantités connues des substances recherchées. Ils sont utilisés pour estimer le biais de toutes les sources de laboratoire, notamment de la verrerie, des solvants, des réactifs, des étalons d'étalonnage, des appareils, etc.

Échantillons d'essais dopés - échantillons d'essai enrichis utilisés pour mesurer des effets que la matrice des échantillons pourrait avoir sur les méthodes d'analyse (habituellement sur la récupération de la substance recherchée).

Échantillon divisé - un échantillon unique séparé en deux parties ou davantage de sorte que chaque partie est représentative de l'échantillon original.

Étalon - substance ou matière dont on croit que les propriétés sont connues avec une exactitude suffisante pour permettre son utilisation pour évaluer la même propriété chez une autre substance. Dans le cas de mesures chimiques, l'étalon sert

souvent à décrire une solution ou une substance, couramment préparées par l'analyste, pour tracer une courbe d'étalonnage ou à déterminer la réponse de l'appareil à la présence de la substance recherchée.

Addition d'étalon - procédé suivant lequel différentes quantités connues de substances recherchées sont ajoutées à des échantillons d'essai environnementaux après une première analyse sans addition telle. La deuxième analyse est effectuée après l'addition d'un ajout d'étalon ou davantage.

Courbe d'étalonnage - courbe constituée en portant des concentrations connues d'étalon en fonction de la réponse de l'appareil à la substance recherchée.

Écart type - mesure de la dispersion ou de l'étalement des points correspondant aux données autour de la valeur moyenne correspondant à la série de données obtenue par des essais répétés avec un échantillon homogène dans des conditions spécifiées. Il est calculé à partir de la racine carrée de la variance d'une série de valeurs.

Méthode standard - méthode (ou procédé) d'essai mise au point par un organisme dont la tâche et de formuler des normes, basée sur une opinion consensuelle ou tout autre critère et souvent évaluée en ce qui concerne sa fiabilité par un procédé d'essai conjoint.

Contrôle statistique - lorsque la variabilité d'un système de mesure est due uniquement à des causes aléatoires.

Statistiques - processus qui consiste à recueillir de l'information numérique (données), à analyser cette information et à prendre des décisions significatives à partir des résultats de cette analyse.

Sous-échantillon - portion d'un échantillon. Un échantillon de laboratoire peut être un sous-échantillon d'un échantillon brut; de même, une portion d'essai peut être un sous-échantillon d'un échantillon de laboratoire.

Eau superficielle - plans d'eau naturels, soit des rivières, ruisseaux et lacs ou cours d'eau artificiels comme des canaux d'irrigation, des canaux indus-

triels et de navigation en contact direct avec l'atmosphère.

Substitut - composé organique analogue aux substances recherchées en ce qui concerne la composition chimique, l'extraction ou les propriétés chromatographiques, mais qui ne se retrouve pas normalement dans les échantillons environnementaux. Ces composés sont ajoutés à tous les blancs, les étalons, les échantillons et les échantillons dopés avant l'analyse. Le pourcentage de récupération est calculé pour chaque substitut.

Sédiments en suspension - constituants d'un échantillon d'eau non acidifié qui sont retenus sur un filtre à membrane à maille de 0,45 mm. Peut donner un aspect trouble à un échantillon.

Vérification de systèmes - examens qualitatifs visant à évaluer si toutes les méthodes et opérations prescrites dans les plans d'échantillonnage et d'analyse sont utilisés de manière appropriée et comme prévu.

Erreurs systématiques - erreurs qui peuvent être, du moins en principe, attribuées à des causes définies et qui contribuent à fausser ou à biaiser les résultats de manière constante.

Échantillonnage systématique - échantillons prélevés suivant une grille ou une distribution cohérente dans une zone d'échantillonnage donnée.

Technique - principe physique ou chimique utilisé séparément ou en combinaison avec d'autres techniques pour déterminer la composition (analyse) de matières.

Teflon® teflon - matière plastique synthétique inerte en présence de tous les réactifs chimiques sauf les métaux alcalins fondus. Utilisé dans le matériel servant au travail en laboratoire et sur le terrain.

Capacité de retracer - capacité de retrouver la source d'incertitude d'une mesure ou la valeur mesurée ou la source d'un étalon d'analyse.

Blancs de transport - échantillons de milieu exempt de substance recherchée transportés du laboratoire jusqu'au lieu d'échantillonnage et réexpédiés au laboratoire sans avoir été ouverts. Ils servent

à mesurer la contamination croisée due au contenant et à l'agent de conservation pendant le transport, la manutention sur le terrain et l'entreposage.

Erreur de type I - rejeter une hypothèse vraie ou fautive en faveur d'une autre hypothèse. Ce type d'erreur est aussi appelé erreur alpha (α) ou faux positif.

Erreur de type II - ne pas rejeter l'hypothèse fautive en faveur d'une autre hypothèse. Ce type d'erreur est aussi appelé erreur de type bêta (β) ou faux négatif.

UV - ultraviolet.

Incertitude - intervalle de valeurs à l'intérieur duquel on estime que se trouve la valeur vraie. Il s'agit de la meilleure estimation qu'on puisse faire d'une inexactitude due à des erreurs aléatoires et systématiques.

Inondation - processus suivant lequel un échantillon, une méthode de mesure ou certaines données sont jugés utiles à une fin spécifique.

Échantillonneur Van Dorn - échantillonneur ponctuel à grappin permettant de prélever des échantillons de sédiments en suspension dans l'eau à une profondeur donnée. L'axe longitudinal du cylindre peut être abaissé horizontalement ou verticalement.

Variance - écart-type au carré. La variance est utile pour estimer l'imprécision de l'échantillonnage; on obtient une estimation numérique de l'imprécision de l'échantillonnage en soustrayant la variance

des mesures due à des sources du laboratoire de la variance des mesures provenant de sources globales (échantillonnage et analyse).

ACOV - Analyse des composés organiques volatils (ou analyseur ou analyte).

COV - composé organique volatil.

Constituants volatils - constituants d'un échantillon qui se dissipent facilement par évaporation. Il peut s'agir de gaz dissous tout aussi bien que de substances ayant un point d'ébullition peu élevé.

Critères de qualité des eaux - information scientifique, p. ex. données relatives à la concentration et aux effets, utilisées pour recommander des objectifs de qualité des eaux.

Précision journalière - mesure de la variabilité d'analyses répétées avec un même échantillon (ou avec des échantillons multiples analogues) toutes effectuées le même jour, dans des conditions identiques.

Précision intralaboratoire - variabilité entre les résultats d'analyses répétées obtenus avec la même matière à l'intérieur d'un même laboratoire (analyses intralaboratoire). Cette variabilité est parfois appelée « répétabilité ».

Étalons de travail - étalons préparés par l'analyste du laboratoire pour un usage quotidien ou fréquent. Ces étalons sont habituellement étalonnés avec des étalons de laboratoire de vérification du CQ certifiés.